

N° d'enregistrement

au C.N.R.S.

N° 4545

THÈSE

DE

DOCTEUR-INGÉNIEUR

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

par

PHILIPPE MARTIN

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR



Sujet de la Thèse : CONTRIBUTION A L'ÉTUDE ET A L'OPTIMISATION DES IMPÉDANCES FARADIQUES DES
INTERFACES NICKEL-SOLUTION.

Soutenue le 3 JUIN 1970, devant la Commission d'Examen

MM. CHEMLA

Président

BONNEMAY

FEUILLADE

} Examinateurs

N° d'enregistrement

au C.N.R.S.

N° 4545

THÈSE

DE

DOCTEUR-INGÉNIEUR

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

par

PHILIPPE MARTIN

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR



Sujet de la Thèse : CONTRIBUTION A L'ÉTUDE ET A L'OPTIMISATION DES IMPÉDANCES FARADIQUES DES
INTERFACES NICKEL-SOLUTION.

Soutenue, le , 3 JUIN 1970 , devant la Commission d'Examen

MM. CHEMLA

Président

BONNEMAY

FEUILLADE



Examineurs

Je désire que ce que j'écrirai soit seulement pris pour une hypothèse, laquelle peut être fort éloignée de la vérité ; mais encore que cela fût, je croirai avoir beaucoup fait si toutes les choses qui en seront déduites sont entièrement conformes aux expériences ; car si cela se trouve, elle ne sera pas moins utile à la vie que si elle était vraie ..

DESCARTES

Principes de la Philosophie - 3ème partie § 44



Ce travail a été effectué dans le Groupe de Recherche de la Division des Générateurs Electrochimiques des LABORATOIRES DE MARCOUSSIS, Centre de Recherches de la Compagnie Générale d'Electricité . Je tiens à remercier les responsables de cette Division, Messieurs P. DUBOIS et M. JACQUIER de m'avoir permis de m'incorporer à ce Groupe .

Je prie Monsieur le Professeur CHEMLA, Directeur du Laboratoire d'Electrochimie de la Faculté des Sciences de PARIS d'agréer mes remerciements pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude.

Je suis très reconnaissant envers Monsieur FEUILLADE pour l'aide qu'il m'a apportée, sous forme de discussions et de contributions aux expériences.

Je remercie tous les chercheurs du Groupe pour la sympathie qu'ils m'ont manifestée.

Ce travail a été accompli avec l'appui financier de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique.

S O M M A I R E

	<u>pages</u>
1.- <u>INTRODUCTION</u>	1
2.- <u>SUPPORT THEORIQUE DE L'ETUDE</u>	2
2.1 - Fondement de la méthode des impédances faradiques	2
2.2 - Analyse de la réponse à un signal alternatif, fournie par un système électrolyte-électrode	3
2.2.1 - Généralités	3
2.2.2 - Limitation par transfert de charge dans tout le domaine de fréquence	5
2.2.3 - Limitation par transfert de masse dans tout le domaine de fréquence	5
2.2.4 - Impédance faradique résultant de réactions du premier ordre (adsorption non dissociative, changement de phase monomoléculaire,...)	9
2.2.4.1 - Formulation mathématique du problème et de sa solution	9
2.2.4.2 - Remarques diverses	14
3.- <u>SUPPORT EXPERIMENTAL DE L'ETUDE</u>	16
3.1 - Mode de représentation	16
3.1.1 - Cas d'une étude globale	16
3.1.2.- Cas d'une étude locale	18
3.1.2.1 - Principe d'une approximation locale par circuit RC parallèle équivalent	18
3.1.2.2 - Méthode graphique d'approximation	18
3.2 - Dispositifs expérimentaux	22
3.2.1 - Description du montage de mesure	22
3.2.2 - Remarques diverses	23

.../...

4.- <u>DEROULEMENT DES TRAVAUX</u>	24
4.1 - Plan général des travaux	24
4.1.1 - Définition du système utilisé	24
4.1.2 - Programme des travaux	24
4.2 - Caractéristique du système	26
4.3 - Etablissement du caractère capacitif intrinsèque en fonction de la polarisation	28
4.3.1 - Analyse des spectres ($ Z $, φ)	28
4.3.2 - Analyse des courbes $C(f)$, $R(f)$	30
4.3.3 - Conclusions sur le caractère capacitif intrinsèque.	32
4.4 - Influence de l'état de surface	33
4.4.1 - Cas où l'on fait décrire à l'électrode de travail de multiples cycles de polarisation successif entre les polarisations extrêmes - 1300 mV et + 700 mV	33
4.4.2 - Cas où l'on procède à un polissage mécanique semi-manuel avant chaque cycle de polarisation	33
4.4.3 - Cas où l'on effectue une électrodéposition de nickel	34
4.5 - Influence du pH	35
4.6 - Influence de l'adjonction d'un redox	36
4.6.1 - Principe du choix du redox	36
4.6.2 - Considérations théoriques sur l'action du redox ...	36
4.6.2.1 - Généralités	36
4.6.2.2 - Conditions imposées au redox	37
4.6.3 - Résultats expérimentaux	39
4.6.3.1 - Adjonction de $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_3$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_4$, 0,01 M dans KOH 3N	39
4.6.3.2 - Adjonction de $\text{H}_2 \text{O}_2$ 5 volumes dans KOH (3N)	41
4.6.3.3 - Conclusion	41
4.7 - Influence d'une structure poreuse et de son épaisseur ...	42
4.7.1 - Présentation du travail	42
4.7.2 - Déroulement des travaux et principe de l'étude	43
4.7.2.1 - Propriétés électriques de la structure poreuse	43

4.7.2.2 - Principe d'une étude d'électrode poreuse par simulation du comportement à différentes profondeurs	44
4.7.2.3 - Définition de l'épaisseur optimale	48
4.7.2.4 - Dispositif expérimental	49
4.7.2.5 - Analyse des spectres ($ Z $, φ)	50
4.7.2.5.1 - Polarisation à - 1000 mV	50
4.7.2.5.2 - Polarisation à - 300 mV	52
4.7.2.5.3 - Polarisation à + 500 mV	53
4.7.2.6 - Détermination de l'épaisseur optimale	53
4.7.3 - Conclusion partielle	57
5.- <u>CONCLUSION</u>	58
Bibliographie	60

1.- INTRODUCTION

Au cours de l'étude des impédances que présentent certaines interfaces électrode-électrolyte, des capacités électrochimiques de très grandes valeurs ont été mises en évidence.

L'impédance qu'un système électrochimique présente au passage du courant alternatif trouve son origine dans la nature des processus limitatifs qui contrôlent la réaction d'électrode. Ceux-ci varient avec les caractéristiques du système et, pour un système donné, avec la polarisation et la fréquence de mesure. Toutefois les capacités relevées conservent des valeurs importantes dans un intervalle défini, en basse fréquence et T.B.F. .

Il apparaît donc intéressant d'étudier l'origine de ces phénomènes, et l'influence des paramètres précédents sur leur nature . C'est pourquoi, nous avons entrepris l'examen des impédances présentées par un système électrolyte électrode , et la détermination des cinétiques rencontrées.

Nous avons essayé ainsi, d'accéder à une compréhension meilleure des processus d'électrode et de préciser dans quel domaine et dans quelle mesure les performances capacitatives sont d'un intérêt pratique. .

.../...

2.- SUPPORT THEORIQUE DE L'ETUDE

Notre étude des processus d'électrode repose sur la méthode dite des "Impédances faradiques" : un faible signal alternatif est imposé au système et sa réponse est analysée en fonction de la fréquence.

Nous allons évoquer maintenant les fondements de cette méthode, puis mentionner les résultats obtenus dans des cas limites importants, et enfin développer son analyse pour un processus cinétique du premier ordre.

2.1 - Fondement de la méthode des impédances faradiques

Lors du passage du courant dans une électrode, il apparaît une variation de potentiel sur celle-ci, qui augmente normalement avec l'intensité du courant. C'est pourquoi on a coutume d'attribuer à une électrode une certaine résistance dite de "polarisation". La valeur expérimentale de cette résistance dépend de la méthode utilisée pour la mesure. Ainsi celles que l'on mesure en courant alternatif sont très souvent différentes de celles que l'on obtient en courant continu.

Ces différences laissent espérer que l'on peut obtenir des renseignements plus intéressants sur les processus d'électrode, en combinant ces deux modes d'excitation.

Toutefois, du fait de la non linéarité des caractéristiques, la résistance apparente au courant alternatif ou impédance de polarisation, présente des difficultés quant à sa définition, car elle dépend de l'amplitude du courant alternatif. Il se produit en même temps une distorsion de fréquence sur l'électrode et on obtient des effets de redressements.

Ainsi, pour permettre une interprétation quantitative relativement aisée, il est nécessaire de restreindre l'amplitude du signal alternatif que l'on superpose à une excitation continue, à des valeurs si petites que l'on puisse négliger la non linéarité des caractéristiques d'électrodes. Dans ce cas, les effets du courant alternatif et du courant continu se

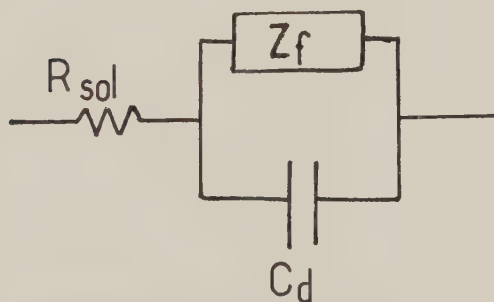
superposent indépendamment (1) . On peut ainsi attribuer le traitement quantitatif, dans son formalisme mathématique, aux seules grandeurs alternatives et supposer que l'état stationnaire de l'électrode correspond à un état de quasi équilibre. Nous ne tiendrons donc compte, désormais, que des grandeurs alternatives.

2.2 - Analyse de la réponse à un signal alternatif, fournie par un système électrolyte-électrode

2.2.1 - Généralités

La méthode des impédances faradiques fut utilisée en premier par DOLIN et ERSCHLER (2) puis fut développée par RANDLES (3) , GERISHER (1) (4) et GRAHAME (5) .

Dans cette méthode, la réponse en courant alternatif d'une interface métal-solution est représentée par le circuit équivalent



R_{sol} résistance que l'électrolyte offre au passage du courant.

Z_f impédance faradique

C_d capacité de couche double

qui correspond aux deux possibilités qui s'offrent au passage du courant : soit sous forme de courant faradique, soit sous forme de courant de charge et décharge de la couche double.

La réaction électrochimique responsable de Z_f peut être caractérisée par un circuit équivalent série ou parallèle, composé d'une résistance et d'une capacité dont les valeurs dépendent de la fréquence (6) .

.../...

Cependant les calculs sont plus simples avec le circuit série, aussi c'est cet artifice que nous utiliserons le plus souvent .

D'une façon très générale, un courant alternatif de faible amplitude $i = I \sin \omega t$ traversant une interface électrolytique, donne naissance à une polarisation $\eta = |Z| I \sin (\omega t + \varphi)$, de même fréquence mais présentant un déphasage φ par rapport au courant d'excitation. La quantité $Z = |Z| \exp j \varphi$, définie en notation complexe à partir des paramètres $|Z|$, φ , est appelée impédance de polarisation de l'électrode, ou, extensivement, impédance faradique. Une telle impédance se décompose généralement en une série d'impédances plus simples, qui correspondent aux différents stades de la réaction électrochimique (transfert électronique, réactions chimiques ou changements de phase précédant ou suivant le transfert électrochimique proprement dit, diffusion des réactifs, etc.).

Un tel schéma analogique, composé d'impédances discrètes, n'est possible que si les stades élémentaires de la réaction sont en eux-mêmes parfaitement "disjoints", dans une chronologie des actes réactionnels locaux ; autrement dit, la topologie du schéma analogique doit reproduire celle du schéma cinétique élémentaire.

Dans ces conditions, le réseau possède un certain nombre de constantes de temps (ou de fréquence de coupure), qui sont aussi celles des impédances élémentaires séries, correspondant aux différents stades de la réaction. Il est ainsi possible d'étudier la cinétique d'une réaction complexe en "isolant" ses composantes réactionnelles dans des domaines de fréquence déterminés.

Des cinétiques électrochimiques, procédant de nombreux mécanismes d'électrode, ont fait l'objet de plusieurs travaux en courant alternatif, et il leur correspond maintes publications (7), (8), (9), (10), (11), (1), (4).

Nous retiendrons surtout deux cas limites importants :

.../...

2.2.2 - Limitation par transfert de charge dans tout le domaine de fréquence

Puisque les effets de concentrations sont négligés, nous pouvons rendre compte de cette situation par l'écriture de la relation qui lie les seules grandeurs alternatives au deuxième ordre près

$$i = i_{\text{ech}} \left(e^{\frac{\alpha F \eta}{RT}} - e^{-(1-\alpha) \frac{F \eta}{RT}} \right)$$

pour un transfert à un seul électron $A \longrightarrow B + e$

i est le courant alternatif résultant

i_{ech} est le courant d'échange du transfert électrochimique

α le coefficient de transfert

F la valeur du Faraday

R constante des gaz parfaits

T température absolue

La faiblesse du niveau alternatif permet de linéariser les exponentielles et d'obtenir :

$$i = i_{\text{ech}} \frac{F}{RT} \eta$$

ce qui signifie que, dans ce cas très simple, l'impédance faradique se réduit à une résistance pure :

$$R_t = \frac{RT}{F} \frac{1}{i_{\text{ech}}}$$

2.2.3 - Limitation par transfert de masse dans tout le domaine de fréquence

Les hypothèses utilisées pour permettre le calcul sont :

- . transport par diffusion pure seule, du réactif
- . absence de convection et de migration

.../...

La composante alternative du courant provoque des variations relatives de la concentration du réactif, par rapport à la concentration stationnaire. Ces variations relatives donnent naissance à une onde de concentration $\Delta C(x, t)$ fortement atténuée, qui doit satisfaire à l'équation différentielle exprimant la seconde loi de Fick. En effet, nous avons vu que les actions du courant alternatif et du courant continu se superposaient indépendamment, lorsque le niveau du premier était suffisamment faible,

soit, pour le cas de la diffusion plane semi infinie (problème à une dimension)

$$\frac{\partial \Delta C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta C}{\partial x^2} \quad D \text{ coefficient de diffusion du réactif}$$

avec comme conditions limites

$$\Delta C = 0 \quad \text{pour } t = 0$$

$$\frac{\partial \Delta C}{\partial x} = - \frac{i}{DF} \quad \text{pour } x = 0 \text{ avec } i = I \sin \omega t$$

$$\Delta C = 0 \quad \text{pour } x = \infty$$

CARSLAW et JAEGER (12) ont résolu un problème mathématique semblable, dans le cas de la conduction de la chaleur en utilisant le calcul symbolique.

En utilisant leur méthode, on trouve comme expression de l'onde de concentration :

$$\Delta C(x, t) = \frac{I}{F \sqrt{D \omega}} \exp\left(-\sqrt{\frac{\omega}{2D}} x\right) \sin\left(\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2D}} x - \frac{\pi}{4}\right)$$

soit au niveau de l'électrode

$$\Delta C(0, t) = \frac{I}{F \sqrt{D \omega}} \sin\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right)$$

Cette variation de concentration alternative donne naissance à une surtension de diffusion. Celle-ci peut être calculée en appliquant aux grandeurs alternatives la relation qui s'applique aux grandeurs stationnaires dans le cas d'une surtension de diffusion en courant continu. L'état stationnaire étant assimilé à un état de quasi-équilibre

$$\eta = \frac{RT}{F} \text{Log} \left(1 + \frac{\Delta C(o,t)}{C_{\text{stat}}} \right) \quad \left\{ \begin{array}{l} C_{\text{stat}} \text{ étant la concen-} \\ \text{tration stationnaire du} \\ \text{réactif au niveau de} \\ \text{l'électrode} \end{array} \right.$$

l'utilisation d'un faible niveau alternatif entraîne

$$\Delta C(o,t) \ll C_{\text{stat}}$$

et l'on peut écrire avec une bonne approximation

$$\eta = \frac{RT}{F} \text{Log} \left(1 + \frac{\Delta C(o,t)}{C_{\text{stat}}} \right) \sim \frac{RT}{F} \frac{\Delta C(o,t)}{C_{\text{stat}}}$$

soit

$$\eta = \frac{1}{F^2} \frac{RT}{\sqrt{Dw}} \cdot \frac{1}{C_{\text{stat}}} \cdot \sin\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right)$$

l'impédance de diffusion ou impédance de Warburg s'écrit donc en utilisant la notation complexe avec les composantes capacitives comptées positivement :

$$Z_{\omega} = \frac{RT}{F^2} \cdot \frac{1}{C_{\text{stat}}} \cdot \frac{1}{\sqrt{Dw}} \exp(j \frac{\pi}{4}) = \frac{RT}{F^2 C_{\text{stat}}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2Dw}} (1+j)$$

expression également valable pour une limitation par diffusion des produits, à partir de l'électrode. Il apparaît bien que cette impédance de diffusion se manifeste par une droite à 45° dans le plan complexe et que son action est équivalente à celle d'une ligne de transmission RC .

.../...

Il est aisé de voir que les deux cas que nous venons de traiter ne sont guère intéressants en ce qui concerne les performances capacitives. Par contre, l'introduction d'une réaction du premier ordre dans la relation potentiel-courant, conduit à des impédances complexes, révélatrices de capacités faradiques notables dans un large domaine de basses fréquences.

Développons maintenant ce cas, présenté le plus souvent en termes différents dans la littérature (13) (14) .

.../...

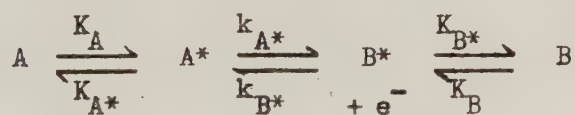
2.2.4 - Impédance faradique résultant de réactions du 1er ordre (adsorption non dissociative, changement de phase monomoléculaire....)

2.2.4.1 - Formulation mathématique du problème et de sa solution

Dans le domaine BF ($f \gg 1$ hertz), les transferts de réactifs par diffusion, à l'origine de l'impédance dite de Warburg caractérisée par une variation en $\frac{1}{\sqrt{f}}$, sont généralement plus rapides que les réactions physicochimiques associées en série au transfert électronique proprement dit. De ce fait, l'impédance faradique mesurée dans ce domaine de fréquence dépendra surtout de la vitesse des stades physicochimiques bien plus que des transferts par diffusion, ce qui nous permettra, au cours du traitement suivant, de négliger ce dernier type de transfert ; dans le cas des réactions du 1er ordre (système linéaire), il s'ensuivra une importante simplification de calcul et la possibilité de représenter l'impédance faradique par un schéma analogique ne renfermant qu'un petit nombre d'éléments discrets (résistances, capacités) indépendants de la fréquence.

Une telle cinétique se retrouve fréquemment, comme mécanisme exact ou à titre d'approximation valable, dans l'ensemble des réactions d'électrodes.

Nous traiterons le cas général d'un transfert électrochimique précédé et suivi d'un stade chimique ou physicochimique représentable par une réaction du 1er ordre (relativement aux réactifs présents dans le transfert électrochimique central). Soit A et B le réactif dans l'état initial et final de la chaîne réactionnelle, A* et B* les états intermédiaires entre lesquels s'effectue le transfert d'électrons, les constantes de vitesses relatives aux différents stades, étant désignées comme suit :



.../...

La cinétique d'une telle chaîne est déterminée par les équations suivantes :

$$\frac{dA^*}{dt} = K_A (A) - K_{A^*} (A^*) - \frac{i}{F}$$

$$\frac{dB^*}{dt} = K_B (B) - K_{B^*} (B^*) + \frac{i}{F}$$

$i = I \sin \omega t$ étant le signal alternatif appliqué à l'électrode.

$$\text{On pose : } A^* = A^*_0 \left[1 + a \cos \omega t + b \sin \omega t \right]$$

$$\text{et } B^* = B^*_0 \left[1 + a' \cos \omega t + b' \sin \omega t \right],$$

dans les équations précédentes, ce qui permet de calculer la valeur des coefficients a, b, a', b' ; A^*_0 et B^*_0 sont les valeurs des concentrations A^* et B^* en régime stationnaire, en l'absence de signal alternatif. A^* et B^* sont donnés finalement par les équations suivantes :

$$A^* - A^*_0 = \frac{I}{F (\omega^2 + K_{A^*}^2)} \left[\omega \cos \omega t - K_{A^*} \sin \omega t \right],$$

$$B^* - B^*_0 = \frac{I}{F (\omega^2 + K_{B^*}^2)} \left[\omega \cos \omega t - K_{B^*} \sin \omega t \right].$$

Considérons d'abord comme analogie électrique d'une telle chaîne réactionnelle, le circuit série $R_s C_s$ où R_s et C_s sont les composantes série de l'impédance faradique recherchée. Soit $E \equiv E(i, A^*, B^*)$ la tension alternative développée sur l'impédance $R_s C_s$ par le passage du signal de courant i lorsqu'on néglige l'effet de couche double et de chute ohmique dans l'électrolyte ; pour les petits signaux alternatifs, l'équation du circuit $R_s C_s$ s'écrit :

$$\frac{dE}{dt} \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial i} \right)_0 \frac{di}{dt} + \left(\frac{\partial E}{\partial A^*} \right)_0 \frac{dA^*}{dt} + \left(\frac{\partial E}{\partial B^*} \right)_0 \frac{dB^*}{dt} = R_s \frac{di}{dt} + \frac{i}{C_s}$$

.../...

En supposant que l'état stationnaire de l'électrode est un état de quasi équilibre, les différentes dérivées partielles qui figurent dans cette expression peuvent être calculées à partir des 2 équations suivantes qui représentent respectivement la caractéristique statique de polarisation sous forme linéarisée et la loi de Nernst valable pour un état de quasi équilibre :

$$i_o = \frac{F}{RT} i_{ech} (E_o - E_{eq}) \quad \text{et} \quad E_o = E_{standard} + \frac{RT}{F} \log \frac{B_o^*}{A_o^*},$$

l'indice o désignant l'état stationnaire (à signal alternatif nul : $i = 0$) alors que l'indice eq désigne l'état d'équilibre thermodynamique défini par la double condition : $i = 0$, $i_o = 0$; i_{ech} est le courant d'échange du transfert électrochimique $A^* \rightarrow B^* + e^-$. On en déduit :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial i} \right)_o = \frac{RT}{F} \frac{1}{i_{ech}}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial A^*} \right)_o = - \frac{RT}{FA_o^*}, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial B^*} \right)_o = \frac{RT}{FB_o^*}$$

En outre, à l'équilibre, les égalités : $A_o^* = \frac{K_A(A)}{K_{A^*}}$ et $B_o^* = \frac{K_B(B)}{K_{B^*}}$

permettent d'écrire les deux dernières dérivées sous la forme :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial A^*} \right)_o = - \frac{RT}{F} \frac{K_{A^*}}{K_A(A)} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial E}{\partial B^*} \right)_o = + \frac{RT}{F} \frac{K_{B^*}}{K_B(B)}$$

Par ailleurs, les dérivées $\frac{dA^*}{dt}$ et $\frac{dB^*}{dt}$ peuvent être calculées à partir de leurs expressions en $\cos \omega t$ et $\sin \omega t$:

$$\frac{dA^*}{dt} = - \frac{I \omega}{F(\omega^2 + K_{A^*}^2)} \left[\omega \sin \omega t + K_{A^*} \cos \omega t \right],$$

$$\frac{dB^*}{dt} = \frac{I \omega}{F(\omega^2 + K_{B^*}^2)} \left[\omega \sin \omega t + K_{B^*} \cos \omega t \right].$$

.../...

L'association de tous ces résultats dans la formule de $\frac{dE}{dt}$ conduit à l'expression suivante :

$$R_s I \omega \cos \omega t + \frac{I}{C_s} \sin \omega t = \frac{RT}{F} \frac{1}{i_{ech}} I \omega \cos \omega t +$$

$$\frac{RT}{F} \frac{K_{A*}}{K_A(A)} \frac{I \omega}{F(\omega^2 + K_{A*}^2)} \left[\omega \sin \omega t + K_{A*} \cos \omega t \right]$$

$$+ \frac{RT}{F} \frac{K_{B*}}{K_B(B)} \frac{I \omega}{F(\omega^2 + K_{B*}^2)} \left[\omega \sin \omega t + K_{B*} \cos \omega t \right]$$

En identifiant les termes en $\cos \omega t$ et $\sin \omega t$, on obtient pour R_s et C_s les expressions suivantes :

$$R_s = \frac{RT}{F^2} \left[\frac{F}{i_{ech}} + \frac{K_{A*}^2}{K_A(A)(\omega^2 + K_{A*}^2)} + \frac{K_{B*}^2}{K_B(B)(\omega^2 + K_{B*}^2)} \right],$$

$$\frac{1}{C_s} = \omega^2 \frac{RT}{F^2} \left[\frac{K_{A*}}{K_A(A)(\omega^2 + K_{A*}^2)} + \frac{K_{B*}}{K_B(B)(\omega^2 + K_{B*}^2)} \right]$$

En étudiant ces formules, on remarque que le circuit $R_s C_s$ série est équivalent au circuit suivant composé de 2 circuits RC parallèles en série avec une résistance de transfert R_t , tous les composants étant cette fois indépendants de la fréquence :



$$\text{avec } R_t = \frac{RT}{F} \frac{1}{i_{ech}}, \quad R_A = \frac{RT}{F} \frac{1}{F K_A(A)}, \quad R_B = \frac{RT}{F} \frac{1}{F K_B(B)},$$

$$\frac{1}{C_A} = \frac{RT}{F} \frac{K_{A*}}{F K_A(A)}, \quad \frac{1}{C_B} = \frac{RT}{F} \frac{K_{B*}}{F K_B(B)}$$

.../...

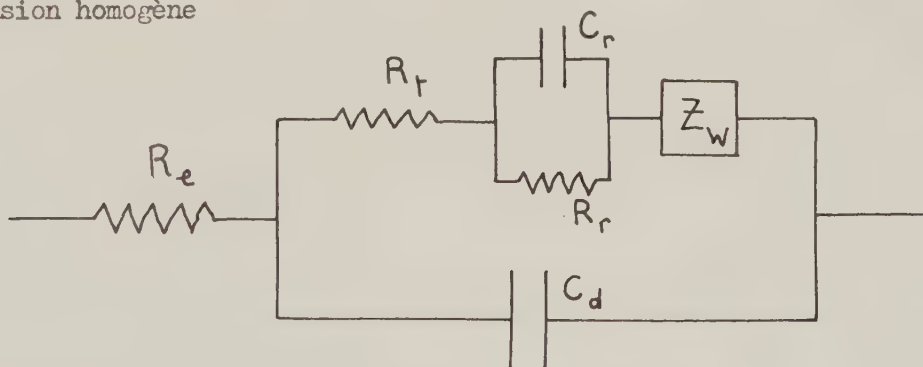
Les circuits RC possèdent les constantes de temps : $R_A C_A = \frac{1}{K_{A^*}}$

et $R_B C_B = \frac{1}{K_{B^*}}$

Une telle structure s'interprète de manière simple en remarquant que chacun des 3 stades élémentaires de la réaction $A \rightleftharpoons B$ introduit sa composante analogique, la topologie série étant conservée en passant du schéma réactionnel au schéma électrique équivalent : ainsi la résistance de transfert R_t correspond au transfert électronique central, les circuits parallèles $R_A C_A$ et $R_B C_B$ correspondant à leur tour aux réactions monomoléculaires portant sur les constituants A et B .

Cette structure pourrait être généralisée au cas d'une réaction comportant des stades supplémentaires en série avec les précédents, en particulier les diffusions de réactifs en phase homogène.

Ainsi, en considérant pour simplifier le cas où un seul réactif r (A ou B) se trouve soumis à la fois à une diffusion homogène et à une réaction monomoléculaire en série avec le transfert électronique interfacial, et en introduisant la résistance électrolytique extérieure R_e ainsi que la capacité de courbe double C_d négligées jusqu'à présent, nous obtenons le schéma complet suivant où les composants C_r , R_r , Z_w désignent respectivement la capacité et la résistance faradiques du stade physicochimique, et l'impédance de diffusion, dite impédance de Warburg , propre au transfert par diffusion homogène



.../...

2.2.4.2 - Remarques diverses

(a) La capacité de couche double C_d est la seule capacité "statique" de l'ensemble, les autres composants capacitifs (transports ou réactions chimiques) étant d'origine cinétique ; c'est à ces derniers que l'on doit les très fortes valeurs capacitives habituellement constatées lors des mesures sur électrodes ($C_r \gg C_d$), à condition toutefois que R_t soit suffisamment faible (transfert électronique réversible) et R_r suffisamment grand (accumulation superficielle importante) pour ne pas masquer l'influence favorable de C_r . Sur le plan fondamental, ces dernières constatations impliquent à leur tour les conditions suivantes :

$$R_t = \frac{RT}{F} \frac{1}{i_{ech}} \quad \text{très petit, soit } i_{ech} \text{ très grand ;}$$

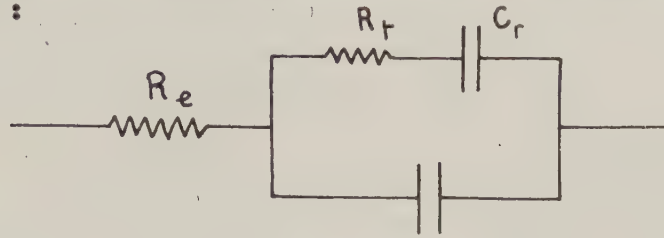
$$\text{tg } \delta_r = \frac{1}{R_r C_r \omega} \ll 1, \text{ ou}$$

$$R_r \gg \frac{1}{C_r \omega}, \text{ soit } \frac{1}{K_A(A)} \gg \frac{K_{A^*}}{\omega K_A(A)}, \text{ ou } \omega \gg K_{A^*}$$

Ces conditions sont pleinement réalisées lorsque la réaction physico-chimique ($A \rightleftharpoons A^*$ ou $B \rightleftharpoons B^*$) se réduit à une simple accumulation sur l'électrode, des réactifs résultant de l'échange électronique ($K_{A^*} \sim 0$). Ce cas limite a été considéré dans l'étude (15) "Condensateurs à grande capacité volumique" car il révèle l'analogie profonde qui existe entre "micro-batteries" classiques et "condensateurs ioniques" ; la capacité se trouve déterminée dans les deux cas par la quantité de matière active stockée superficiellement au cours des cycles sinusoïdaux : cette quantité ne représente évidemment qu'une fraction très faible de l'épaisseur totale de matière active utilisable en c.c. ou T.B.F., mais la charge correspondante (compte tenu du fait que $1 \text{ AH} \equiv 3600 \text{ Farads sous } 1 \text{ volt}$) peut toutefois être considérablement plus élevée que la charge électrostatique développée sous la même tension dans les couches diélectriques classiques ou les couches doubles d'électrolyte (C_d). En négligeant Z_w , l'impédance totale

.../...

d'électrode se réduit donc dans ce dernier cas au schéma suivant, obtenu à partir du réseau analogique complet en posant $Z_w = 0$ et $R_r \infty$:



- (b) Si le circuit $C_r R_r$ est, aux faibles niveaux d'excitation, un circuit linéaire à constantes localisées dont la bande de fréquence est déterminée par la constante de temps $R_r C_r = \frac{1}{K_{r*}}$, il n'en est pas de même de l'impédance de Warbourg Z_w . Cette dernière, due aux effets de diffusion régis par l'équation aux dérivées partielles du 2ème ordre dite de Fick, est une impédance à constantes réparties qui ne peut être simulée que par une ligne de transmission ; la variation de Z_w en $\frac{1}{\sqrt{f}}$ montre d'ailleurs qu'il s'agit d'un phénomène lent dont la fréquence de coupure est généralement basse (< 1 hertz) et qui ne se manifeste qu'en T.B.F. . Une telle "composante" intéresse donc peu la partie pratique de notre étude qui vise surtout le domaine B.F. moyen (~ 100 hertz).

3.- SUPPORT EXPERIMENTAL DE L'ETUDE

3.1 - Mode de représentation

3.1.1 - Cas d'une étude globale

Nous utiliserons le diagramme d'Argand qui fournit une représentation dans le plan complexe de l'impédance totale d'électrode, la partie capacitive étant portée en ordonnée et la partie résistive en abscisse. (16)

Nous avons choisi cette présentation plutôt que celle (17) (18) qui consiste à porter séparément partie résistive et partie capacitive en fonction de $\omega^{-\frac{1}{2}}$ pour les raisons suivantes :

Notre représentation n'implique aucune hypothèse a priori sur la façon dont l'impédance d'électrode dépend de la fréquence.

Les points expérimentaux d'un système unique sont représentés dans une courbe unique, ce qui favorise l'analyse.

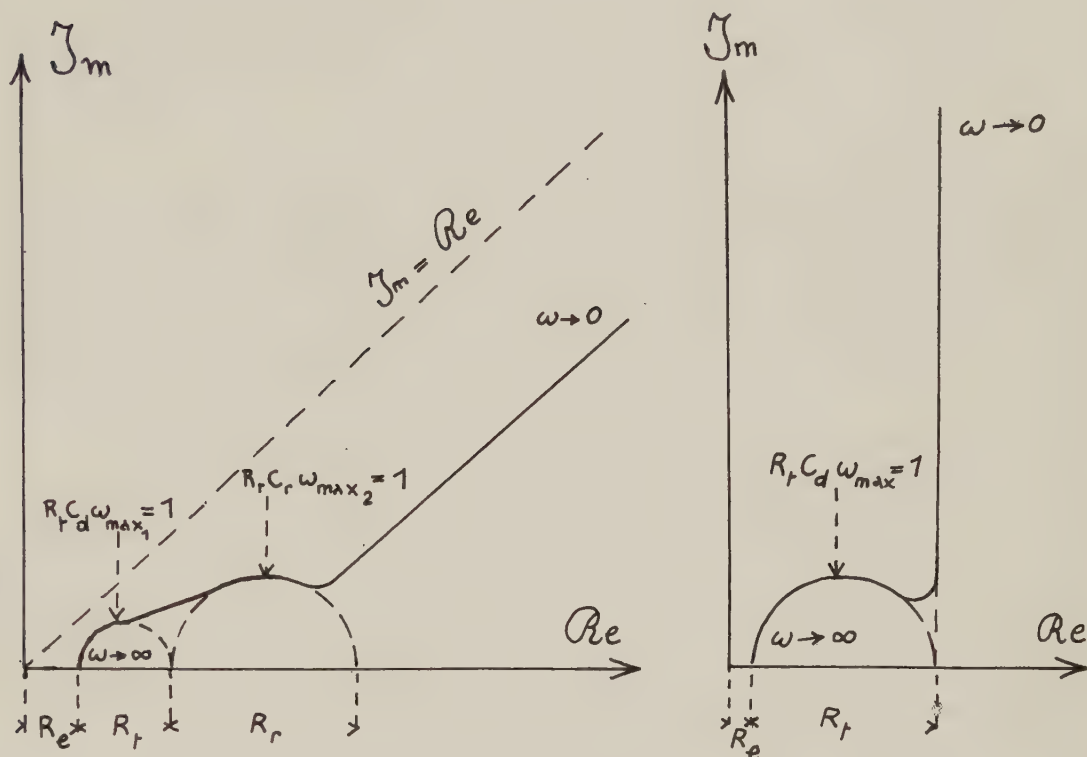
Il ne peut y avoir aucune ambiguïté si les composants sont représentés graphiquement après choix du schéma série ou parallèle.

L'information que nous considérons comme la plus essentielle pour l'interprétation des courbes, c'est-à-dire la dépendance de l'angle de phase de la fréquence peut être recueillie au premier coup d'oeil.

Dans ce mode de représentation, la présence de plusieurs demi-cercles révèle à la fois l'existence de circuits RC correspondant aux réactions du 1er ordre et, du côté des fréquences élevées, la manifestation du circuit $R_t C_d$ dont la caractéristique capacitive est généralement plus faible ; la diffusion se révèle en T.B.F. par la présence d'un segment de droite à 45° .

Ainsi, pour les deux types de circuit évoqués précédemment,

on obtient les diagrammes suivants, le premier concernant une cinétique complète, avec une réaction du 1er ordre et une diffusion, le second se rapportant à un transfert simplifié, sans réaction de désaccumulation ($R_r \rightarrow \infty$) et sans diffusion ($Z_w = 0$).



Les résistances R_e , R_t , R_r sont directement calculables sur l'axe Re par extrapolation des segments circulaires correspondant aux circuits RC ; dans le cas d'un stockage in situ, la résistance de réaction R_r devenant infinie, le cercle se transforme en une droite verticale. Les capacités C_d et C_r sont déterminées par la condition de "résonance" $RC \omega_{max} = 1$ au sommet des demi-cercles. On voit ici l'intérêt d'une grande valeur de R_r pour obtenir un facteur de perte faible ($\tan \delta = \cot \varphi$).

Il est évident que selon la valeur des différents paramètres fondamentaux (K_A , K_{A^*} , i_{ech}), les demi cercles RC pourront avoir des proportions relatives très diverses, les plus grands masquant les autres; cette dernière disposition constitue une limitation à la résolution des courbes, donc à l'analyse théorique; toutefois, sur le plan pratique, l'enveloppe seule est significative et les plus petits cercles pourront généralement être négligés.

3.1.2 - Cas d'une étude locale

3.1.2.1 - Principe d'une approximation locale par circuit RC parallèle équivalent

Nous venons de voir comment un processus cinétique monomoléculaire pouvait se ramener à un circuit électrique RC parallèle équivalent.

Nos investigations visant essentiellement à mettre en lumière les propriétés capacitives d'un processus d'interface, nous proposons de raisonner maintenant en terme de circuit RC parallèle équivalent, quelle que soit la nature profonde des processus cinétiques qui imposent leur contrôle.

Cette représentation RC aura donc, désormais, la valeur d'une approximation locale dans l'échelle des fréquences.

3.1.2.2 - Méthode graphique d'approximation

L'expression analytique du spectre d'impédance d'un circuit RC parallèle dans le plan complexe est un demi-cercle centré sur l'axe des réels.

L'approximation locale que nous envisageons maintenant se propose de rendre compte du comportement d'un processus d'électrode, au premier ordre près, par un circuit RC parallèle présentant la même impédance au voisinage d'une fréquence déterminée.

L'opération revient donc à faire passer par chaque point du domaine de fréquence balayé le demi-cercle centré sur l'axe des réels et ayant au premier ordre près les propriétés locales de la courbe $(|Z|, \varphi)$

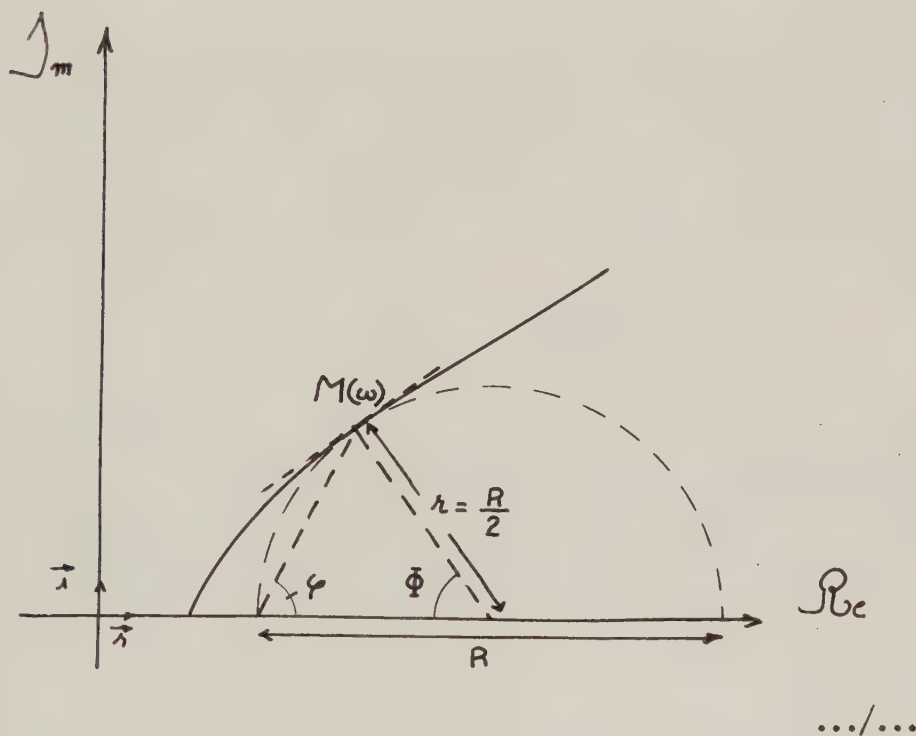
.../...

Nous définissons ainsi pour chaque point du domaine de fréquence, le demi-cercle tangent à la courbe et centré sur l'axe des réels. C'est donc ce demi-cercle qui représentera l'expression analytique de l'approximation locale du processus d'électrode par un circuit RC parallèle équivalent.

Cette définition correspond à une propriété locale intrinsèque du système et elle est en particulier indépendante du choix d'une origine dans le plan complexe.

Le spectre d'impédance se présente donc comme l'enveloppe de ces demi-cercles correspondant à chaque fréquence.

Comme nous ne disposons pas de l'équation du spectre d'impédance, nous sommes obligés d'utiliser une méthode graphique pour remonter aux paramètres R et C du circuit RC parallèle local.



Nous voyons qu'une première propriété de cette opération est d'isoler le processus d'électrode de la résistance de l'électrolyte (ce qui confirme l'indépendance du choix d'une origine , mentionnée plus haut).

D'autre part, l'accès à la résistance R du circuit local est immédiat, dans la mesure où la détermination du centre du cercle est aisée, puisque :

$$r = \frac{R}{2} \quad r \text{ étant le rayon du cercle .}$$

Enfin, en ce qui concerne le paramètre local C , la relation $\operatorname{tg} \varphi = RC \omega$ permet son évaluation à partir de la valeur de l'angle $\Phi = \pi - 2\varphi$

$$C = \frac{\operatorname{tg} \left(\frac{\pi - \Phi}{2} \right)}{R \omega}$$

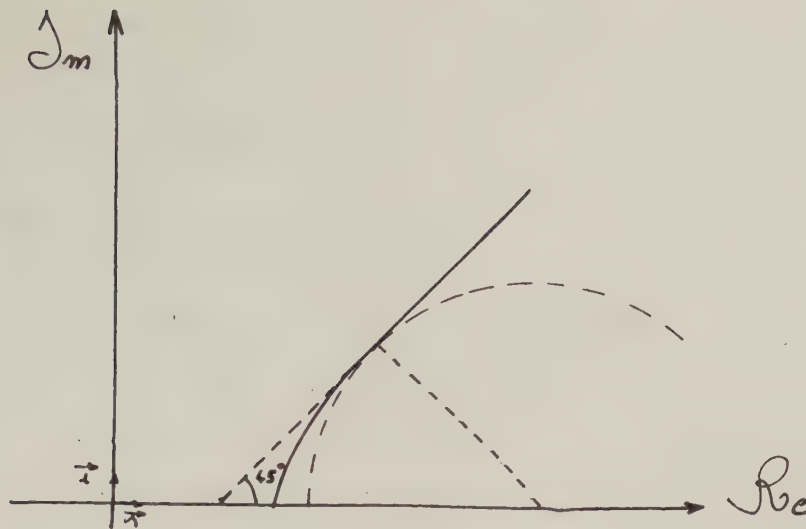
Nous tracerons donc en plus des courbes $(|Z|, \varphi)$, les courbes $C(f)$ et $R(f)$ qui définissent complètement le circuit RC local et qu'il ne faudra pas confondre avec les valeurs apparentes R_s et C_s déduites d'une représentation analogique série de Z par la formule :

$$Z = R_s + \frac{1}{j C_s \omega}$$

Exemple :

Lorsque la limitation est le fait d'une diffusion linéaire semi-infinie, la courbe $(|Z|, \varphi)$ se réduit à une droite à 45° dans un certain domaine de fréquence

.../...



L'expression de l'impédance correspond donc à l'impédance de Warburg.

$$Z_L = \frac{RT}{n^2 F^2} \times \frac{1}{C} \sqrt{\frac{1}{2 D \omega}} (1 + j)$$

C = concentration de l'espèce qui diffuse

D = coefficient de diffusion de cette espèce

n = nombre d'électrons échangés

Le passage du circuit série au circuit parallèle équivalent conduit, dans ce cas particulier, aux expressions suivantes des paramètres locaux :

$$R = \frac{RT}{n^2 F^2} \times \frac{1}{C} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{1}{D \omega}}$$

$$C = \frac{n^2 F^2}{RT} \times C \sqrt{\frac{2D}{\omega}}$$

Il apparaît donc plus judicieux de représenter les variations des paramètres locaux R et C en fonction de $\frac{1}{\sqrt{f}}$ plutôt que de f lorsque les courbes (|Z| , φ) laissent entrevoir une limitation par diffusion (portion de droite à 45° dans un certain domaine de fréquence)

.../...

3.2 - Dispositifs expérimentaux

3.2.1 - Description du montage de mesure

Pour établir le spectre de l'impédance en fonction de la fréquence, du signal alternatif, nous avons utilisé :

- 1° - un analyseur de bonne résolution dans le domaine des basses fréquences
- 2° - un générateur basse fréquence .

Ces deux éléments d'appareillage sont réunis dans l'analyseur ANBF 2 de l'Electronique Appliquée. (19)

D'autre part, pour imposer une polarisation continue déterminée à une électrode par rapport à une référence, il est nécessaire d'utiliser un potentiostat qui imposera la tension de l'électrode de mesure dans un montage à 3 électrodes. (20)

Le potentiostat PZ₁ de l'Electronique Appliquée répond à ces critères et présente l'avantage de permettre un fonctionnement en série avec l'analyseur ANBF₂ précédemment cité.

C'est donc cette association des analyseur ANBF₂ et potentiostat PZ₁ de l'Electronique Appliquée que nous utiliserons.

D'autre part, nous effectuerons la mesure de la tension continue imposée et de l'intensité du courant au moyen d'un voltmètre de très haute impédance d'entrée et d'un milliampèremètre à cadre mobile.

Quelques précautions sont à prendre pour permettre à l'analyseur ANBF₂ de fonctionner convenablement en association avec les autres appareils précédemment cités. Il est important, en particulier, de réunir les masses des différents appareils, l'une d'elles étant reliée à une bonne terre. Il est souhaitable également d'utiliser une cage de Faraday comme écran électrostatique autour de la cellule d'électrolyse, cette cage

.../...

étant reliée aux masses des appareils.

Les schémas (fig. 1 - 2 - 3) présentent successivement les caractéristiques du montage global de la cellule et de l'électrode.

3.2.2 - Remarques diverses

a) Intérêt d'utiliser une contre électrode de grande surface

Si l'aire d'une électrode est très supérieure à celle de l'autre, on peut négliger l'impédance de cette première électrode et l'impédance totale mesurée ne comprend donc que la résistance de l'électrolyte en série avec l'impédance différentielle de l'électrode de travail.

b) Intérêt d'utiliser l'électrode de travail en position horizontale

Cette disposition permet d'avoir recours à une forme et une position relativement simple de contre électrode permettant aux bulles de se dégager.

Ce souci de simplicité dans le montage utilisé répond en outre aux nécessités formelles imposées dans une éventuelle application industrielle.

4.- DEROULEMENT DES TRAVAUX

4.1 - Plan général des travaux

4.1.1 - Définition du système utilisé

Nous envisageons le cas d'une électrode de nickel massive, placée dans une solution de potasse 3 N à 25°C. La contre électrode étant constituée par une fine toile de nickel de très grande surface par rapport à l'électrode de travail.

L'électrode de référence utilisée est une électrode Hg - HgO .

4.1.2 - Programme des travaux

Les travaux se divisent en deux parties principales correspondant :

- . d'une part à l'examen des qualités intrinsèques du système précédent,
- . d'autre part aux modifications que l'on peut apporter à la structure de ce système pour améliorer ces qualités intrinsèques.

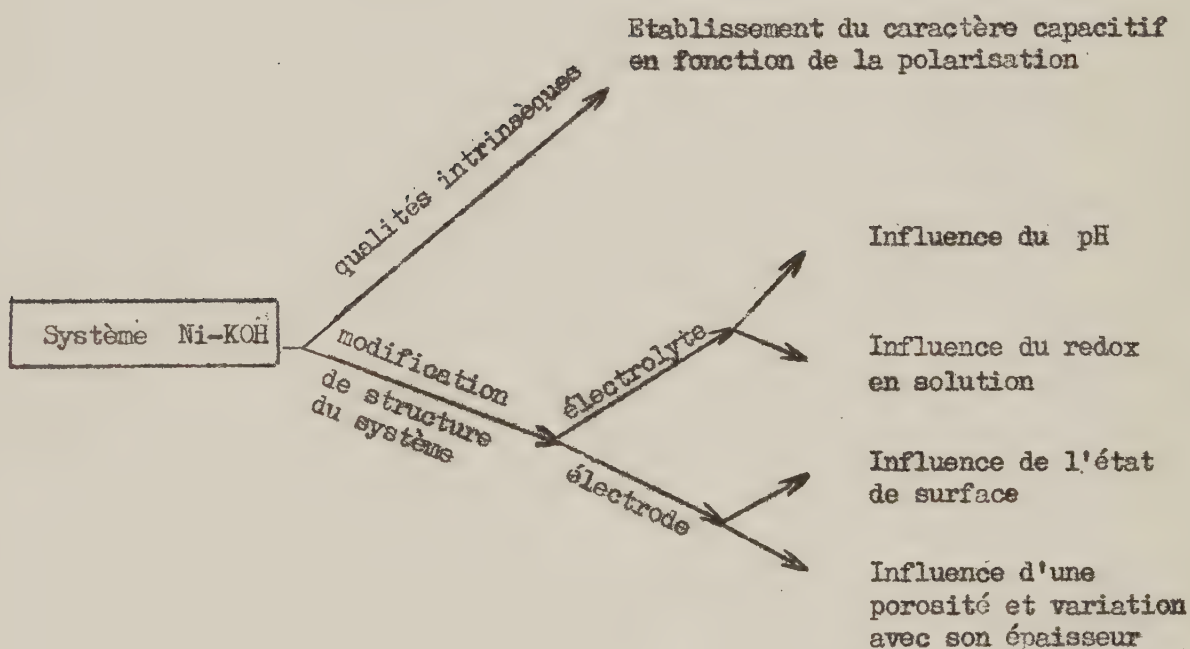
L'électrode de Ni utilisée sera polarisée sous différentes tensions intermédiaires entre le dégagement de l'oxygène et le dégagement de l'hydrogène, et correspondant éventuellement à des cinétiques différentes. L'analyse des spectres d'impédance relatifs aux polarisations envisagées renseignera sur la qualité "capacitive" du système choisi.

Ces résultats étant acquis, nous tenterons de situer ces travaux sur le plan de la reproductibilité ce qui nous amènera à aborder le problème de l'état de surface.

.../...

Nous étudierons ensuite l'influence de variations dans la composition de l'électrolyte, par adjonction de redox . Ceci pourra également préciser l'influence d'impuretés dans l'électrolyte de base, puisque l'action d'une impureté peut, le plus souvent, se ramener à celle d'un couple redox .

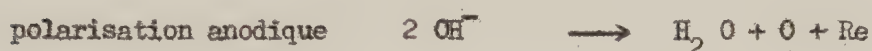
Enfin, nous pourrons jouer sur la texture et rechercher quelles sont les caractéristiques qui conduisent à un "optimum capacitif" : en particulier la création d'une porosité et l'influence de son épaisseur seront envisagées.



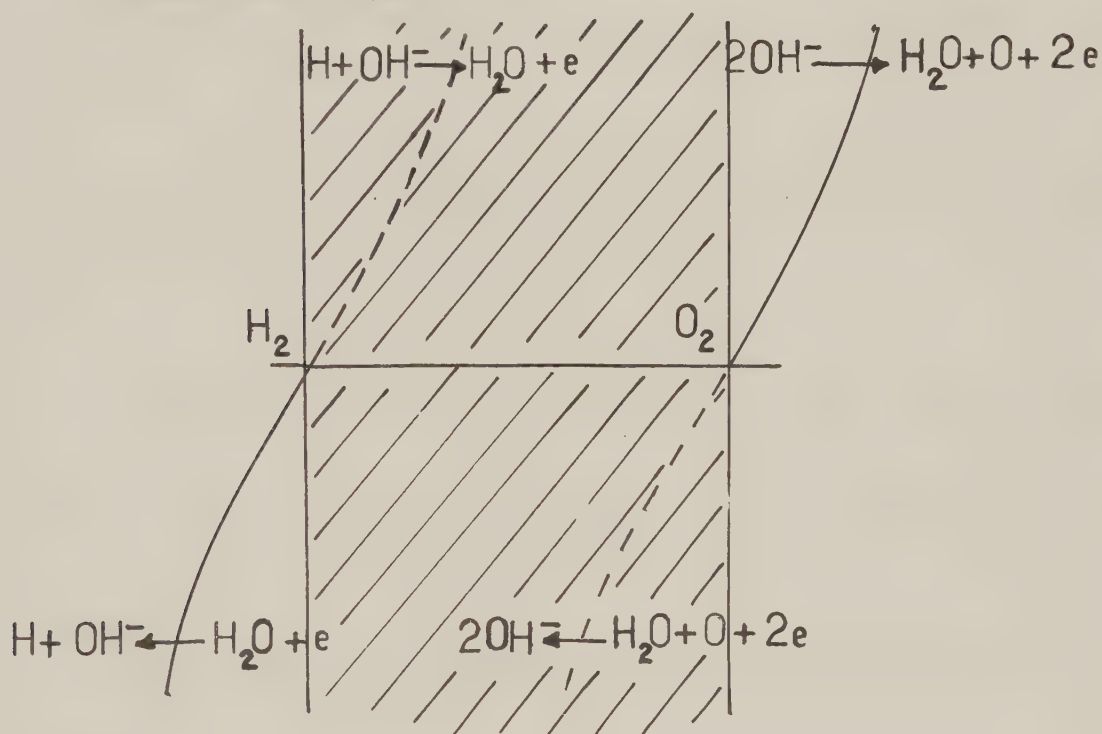
.../...

4.2 + Caractéristique du système

étant donné la nature du bain électrolytique, l'électrode travaille, suivant sa polarisation, sur l'un ou l'autre des deux systèmes électrochimiques actifs de l'eau.

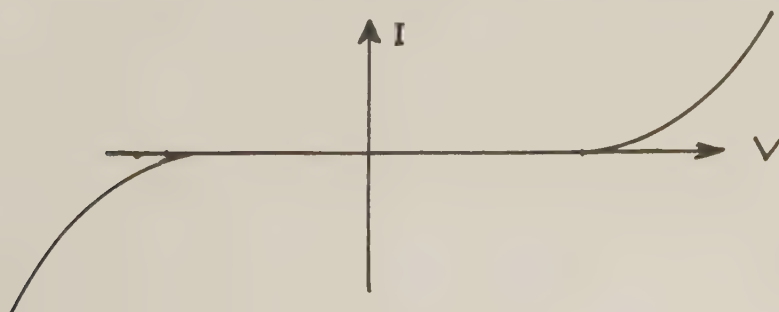


Nous pouvons traduire cela sur une caractéristique continue courant-tension par :



mais pour chacun de ces deux systèmes, nous n'avons qu'une forme du couple Redox (H_2 et O_2 dissous négligé) et nous voyons que tout le domaine de polarisation correspondant au fonctionnement en pile sur les systèmes électrochimiques de l'eau doit être éliminé..

Finalement, en balayant un domaine de polarisation convenable, nous aurons une caractéristique résultante de la forme :



Toutefois cette caractéristique n'a pas grande signification physique ; le système sur lequel nous travaillons évolue constamment avec la polarisation et chaque point doit être isolé de ses voisins, auxquels il ne peut être rattaché simplement. En effet, les systèmes ne préexistent pas sous leur deux formes Redox à l'état d'équilibre, et les caractéristiques de concentration varient avec les polarisations (anodique ou cathodique) . Lorsque celles-ci croissent, les dégagements gazeux deviennent plus abondants et de ce fait, les pressions partielles des espèces gazeuses au voisinage de l'électrode sont plus importantes. La valeur du courant d'échange augmente donc et les réactions d'électrode deviennent plus réversibles .

Cependant le tracé (fig.4) de cette caractéristique résultante présente un intérêt pour le choix du domaine de polarisation continue. Les polarisations retenues sont localisées :

- dans les zones de dégagement gazeux $\left(\begin{array}{l} - 1300 \text{ mV pour } H_2 + 700 \text{ mV} \\ \text{pour } O_2 \end{array} \right)$
- dans les zones de début de réaction $\left(\begin{array}{l} - 1000 \text{ mV pour } H_2 + 500 \text{ mV} \\ \text{pour } O_2 \end{array} \right)$
- et dans une zone intermédiaire (- 300 mV) correspondant seulement à des réorganisations de couche double.

.../...

4.3 - Etablissement du caractère capacitif intrinsèque en fonction de la polarisation

4.3.1 - Analyse des spectres ($|Z|$, φ)

Nous allons passer en revue les résultats correspondant aux différentes polarisations continues étudiées et subdiviser le spectre en domaines caractéristiques d'après l'aspect local présenté par ces spectres.

a) - Polarisation à - 1300 mV (fig. 5)

Le profil du spectre paraît attribuable à un phénomène faradique dont les caractéristiques varient légèrement lorsqu'on s'élève en fréquence. L'origine de cette variation demeure imprécise (distorsion ou changement de cinétique).

Les valeurs relevées pour $|Z|$ et φ sont faibles ce qui est l'indice d'un fort courant d'échange pour le stade limitatif.

b) - Polarisation à - 1000 mV (fig. 6)

$|Z|$ et φ augmentent simultanément par rapport à - 1300 mV et la concavité de la courbe devient floue. Les phénomènes sont plus lents, leur constante de temps augmente et ils échappent au domaine de fréquence balayé.

c) - Polarisation à - 300 mV (fig. 7)

Nous relevons trois parties :

- . un début de cercle vers les H.F.
- . une zone intermédiaire où la concavité s'inverse
- . une droite verticale vers les B.F.

.../...

En outre, les valeurs de $|Z|$ et φ continuent d'augmenter, (du moins pour $|Z|$), conformément au fait que la cinétique devient encore plus lente.

L'interprétation cinétique de ces données peut relever de plusieurs limitations, respectivement :

- . transfert électronique pur, shunté par la couche double en H.F.
- . produit de deux cinétiques pures, concurrentielles dans un domaine intermédiaire de fréquence.
- . accumulation sur l'électrode en B.F.

d) - Polarisation à + 500 mV (fig. 8)

Cette polarisation anodique induit une réaction d'électrode correspondant au début du dégagement d'oxygène ; la cinétique est de nouveau plus rapide qu'à - 300 mV (cf caractéristique continue présentée par ailleurs).

De ce fait $|Z|$ et φ diminuent par rapport à - 300 mV. D'autre part, en dépit de changements de concavité, le spectre reste imprécis.

e) - Polarisation à + 700 mV (fig. 9)

Nous relevons cette fois-ci un cercle faradique relativement pur ; les faibles valeurs de $|Z|$ et φ correspondent à un courant d'échange élevé .

.../...

4.3.2 - Analyse des courbes $C(f)$, $R(f)$

a) - Polarisation à - 1300 mV (fig. 10)

La capacité ainsi que la résistance du circuit local RC parallèle équivalent demeurent constantes, dans un domaine assez important de fréquences, pour devenir ensuite plus faibles en HF .

La valeur de la capacité permet d'attribuer son origine à un processus faradique monomoléculaire.

b) - Polarisation à - 1000 mV (fig. 11)

Les paramètres du circuit RC parallèle local sont des fonctions décroissantes de la fréquence et semblent tendre asymptotiquement vers des valeurs caractéristiques d'un processus faradique.

c) - Polarisation à - 300 mV (fig. 12)

$R(f)$ révèle une décroissance d'abord très rapide avec la fréquence, depuis la BF où sa valeur est importante, pour tendre asymptotiquement vers une valeur déterminée en HF .

De même $C(f)$ décroît asymptotiquement vers une valeur caractéristique de couche double.

Des limitations en HF et BF respectivement par transfert électronique pur et accumulation semblent concorder avec ces données. Seul le domaine de fréquence médian demeure équivoque.

.../...

d) - Polarisation à + 500 mV (fig.13)

La capacité du circuit RC parallèle local atteint des valeurs considérables et conserve une valeur notable à 500 Hz , où $R(f)$ et $C(f)$ tendent asymptotiquement vers des valeurs proches de celles relevées à + 700 mV .

e) - Polarisation à + 700 mV (fig. 14)

La capacité et la résistance du circuit RC parallèle local demeurent constantes dans tout le domaine de fréquence balayé.

D'autre part, les valeurs qu'atteint la capacité sont caractéristiques d'un processus essentiellement faradique. Nous pouvons donc attribuer la limitation rencontrée à un processus cinétique monomoléculaire établissant son contrôle dans tout le domaine de la fréquence .

.../...

4.3.3 - Conclusions sur le caractère capacitif intrinsèque

Les courbes ($|z|$, φ) révèlent une décroissance de $|z|$ et de φ avec la polarisation anodique ou cathodique imposée par rapport à - 300 mV où aucune réaction n'est censée se produire nettement. Le comportement du système tend donc à devenir plus résistif lorsque cette polarisation augmente ; toutefois, le module diminuant, la valeur de la résistance apparente diminue également.

Quant aux courbes $R(f)$ et $C(f)$ elles montrent que si la variation de R est continûment décroissante avec la polarisation prise par rapport à - 300 mV , C passe par un maximum du côté anodique et cathodique, respectivement pour + 500 mV et -1000 mV .

Ces conclusions sur une électrode isolée sont en accord avec les résultats obtenus par ailleurs (15), pour un couple d'électrodes $H_2 - O_2$ dans le cas d'une batterie Ni - Ni .

4.4 - Influence de l'état de surface

4.4.1 - Cas où l'on fait décrire à l'électrode de travail de multiples cycles de polarisation successifs, entre les polarisations extrêmes - 1300 mV et + 700 mV

Dans ce cas, la surface de l'électrode n'atteint jamais un état stationnaire, car chaque polarisation du côté du dégagement d'oxygène amène la formation d'un oxyde de nickel superficiel qui sera réduit lors des polarisations suivantes du côté du dégagement d'hydrogène. Cette réduction donnera naissance à une surface de nickel pulvérulent et cela d'autant plus que le nombre de cycles décrit sera important.

L'état stationnaire ne serait donc atteint (asymptotiquement) que pour un nombre de cycles de polarisation extrêmement grand.

L'évolution continue de la surface vers un état de plus en plus pulvérulent interdit toute reproductibilité dans l'établissement des spectres d'impédance.

4.4.2 - Cas où l'on procède à un polissage mécanique semi-manuel avant chaque cycle de polarisation

Les polarisations sont désormais décrites unilatéralement de - 1300 mV vers + 700 mV, une surface oxydée n'étant jamais reprise à un potentiel plus bas.

Dans ce cas, le polissage redonne une surface géométrique identique chaque fois que nous y faisons appel, mais nous ne pouvons pas en dire autant de la surface électroactive réelle, d'ailleurs quasiment incontrôlable quel que soit le traitement de surface utilisé.

.../...

4.4.3 - Cas où l'on effectue une électrodéposition de nickel

Après chaque cycle de polarisation, la surface étant au préalable repolie, on effectue une électrodéposition cathodique de nickel dans les conditions suivantes :

- . durée : 15 minutes
- . courant : 17 mA
- . température : $50^{\circ} < t < 60^{\circ}$
- . agitation : mécanique
- . composition du bain :

sulfate de nickel	214 g/l
chlorure de nickel	74,2 g/l
acide borique	15 g/l
densité	12,5
pH	4,5

Là encore, la reproductibilité est satisfaisante sur le plan qualitatif ; elle l'est moins sur le plan quantitatif : ceci relève vraisemblablement du fait que l'état de surface ne saurait être rigoureusement identique après des électrodépositions différentes.

.../...

4.5 - Influence du pH (15)

Après analyse des processus d'électrodes relatifs au système Ni - KOH, nous avons examiné l'influence du pH sur ces processus.

Nous avons ainsi substitué un tampon borique (pH à 9,4) à la potasse, de façon à rester dans un domaine de pH où Ni n'est pas attaqué .

Par rapport aux valeurs obtenues dans le cas de la potasse, nous notons que la surtension cathodique est légèrement plus faible, tandis que la surtension anodique devient beaucoup plus forte. Ceci peut s'interpréter en remarquant que les H^+ sont présents en quantité plus importante que dans KOH 3N et que le transfert cathodique peut s'effectuer non plus seulement à partir des molécules H_2O comme dans KOH 3N , mais également à partir des H^+ pour lesquels l'énergie d'activation est moins élevée. Par contre, pour le processus anodique, la décharge s'effectue toujours à partir des OH^- mais ceux-ci sont alors en moins grande quantité.

Nous avons également essayé de relever les spectres d'impédance, mais le tampon borique introduit d'importantes fluctuations rendant les lectures délicates et la reproductibilité quasi-inexistante. Ils nous ont cependant permis de constater que la résistance de l'électrolyte est beaucoup plus importante.

Nous pouvons rattacher ces résultats au fait que la population ionique est plus faible que dans le cas de la potasse : en conséquence, les fluctuations locales de pH entraînent l'instabilité du système en même temps que la résistivité s'accroît .

.../...

4.6 - Influence de l'adjonction d'un redox

4.6.1 - Principe du choix du redox

Une première qualité demandée au redox est de constituer un couple relativement réversible. Il ne faut pas perdre de vue, en effet, que l'application du phénomène étudié à la réalisation d'éléments de forte capacité (constitués par un couple d'électrodes positive et négative) impose que le redox soit conservatif (équilibre consommation - génération aux deux électrodes) ; faute de quoi, l'élément verrait ses performances changer rapidement.

D'autre part, le redox doit se trouver présent en concentration relativement importante si l'on veut qu'il se manifeste par rapport aux systèmes $O_2 - H_2$ de l'électrolyte de base ; nous ne pourrions donc utiliser que des redox relativement solubles et inaltérés dans KOH 3N .

Enfin, les systèmes redox qui retiendront notre attention devront être électroactifs entre les polarisations extrêmes - 1.300 mV et + 700 mV (par rapport à Hg-HgO) puisque nous nous sommes limités à ce domaine sur le système de base.

Avant de présenter les résultats expérimentaux obtenus après adjonction de redox, nous allons succinctement évoquer quelques éléments théoriques reposant sur les règles de la composition vectorielle des impédances.

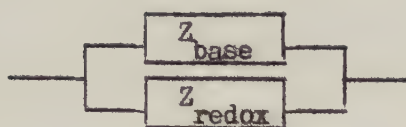
4.6.2 - Considérations théoriques sur l'action du redox

4.6.2.1 - Généralités

D'une manière très générale, si les réactions électrochimiques du système de base (système de l'eau) et du redox sont indépendantes (donc parallèles) , le module de l'impédance résultante diminue par rapport à celui du système de base seul.

.../...

En effet, l'action du redox revient alors à ajouter une impédance en parallèle sur l'impédance faradique du système de base seul.



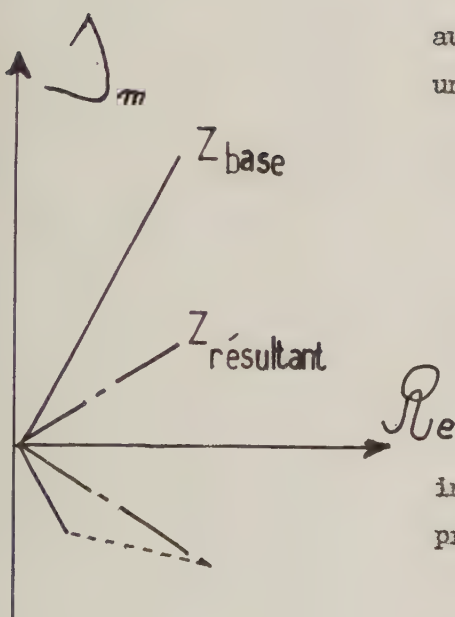
Z_{base} impédance du processus d'interface du système de base seul

Z_{redox} impédance du processus d'interface du système redox seul

L'impédance résultante (celle que nous observons) est soumise alors aux règles d'association en parallèle.

$$\frac{1}{Z_{\text{résultant}}} = \frac{1}{Z_{\text{base}}} + \frac{1}{Z_{\text{redox}}}$$

Comme les affixes de Z_{base} et Z_{redox} appartiennent au 1er quadrant (les processus d'électrodes mettant en évidence un caractère inductif sont très rares) on voit que :



$$\frac{1}{|Z|_{\text{résultant}}} > \frac{1}{|Z|_{\text{base}}}$$

$$|Z|_{\text{résultant}} < |Z|_{\text{base}}$$

L'absence de diminution de module pourra donc être interprétée comme l'indice d'une interaction entre les processus d'électrodes du système de base et du redox.

En ce qui concerne la phase de l'impédance résultante nous pouvons remarquer maintenant qu'elle augmente ou diminue pour une fréquence donnée suivant que la phase de l'impédance du redox seul est supérieure ou inférieure à celle du système de base pour cette même fréquence.

4.6.2.2 - Conditions imposées au redox

Considérons maintenant le problème de l'adjonction d'un redox sous l'angle des conditions que celui-ci doit

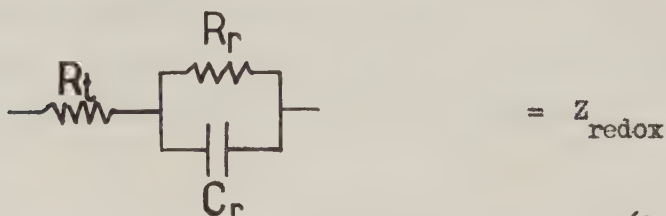
.../...

remplir pour assurer un meilleur caractère capacitif au système résultant .

Tout d'abord, si l'on veut que l'influence de cette adjonction se manifeste, on doit avoir

$$|Z|_{\text{redox}} < |Z|_{\text{base}}$$

Afin d'illustrer cette influence de manière qualitative, traitons maintenant le cas particulier d'un circuit redox simplifié à constantes localisées du type :



Ce circuit sera capacitif si $|Z|_{\text{redox}} \cos \varphi \rightarrow 0$ ce qui constitue une généralisation de la notion de système réversible en courant alternatif, la réversibilité thermodynamique étant synonyme d'absence de dissipation.

Cette condition implique d'abord que : $R_t \rightarrow 0$ c'est-à-dire que le système ne peut être contrôlé par un transfert électronique, ce qui se traduit en terme cinétique par l'inégalité :

vitesse d'échange électronique $\gg$ vitesse d'échange du stade monomoléculaire. Il faut en outre que l'inverse du facteur de perte, ou facteur Q du circuit $R_r C_r$ soit le plus grand possible. Nous savons que (c.f. 2.2.4.2)

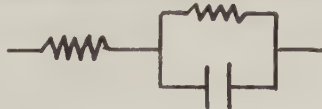
$Q = \frac{1}{\tan \delta} = R_r C_r \omega = \frac{\omega}{K^*}$ augmente lorsque la constante de vitesse K^* du processus monomoléculaire diminue.

Un compromis devra donc être recherché afin de concilier cette dernière condition avec le fait que $|Z|_{\text{redox}}$

.../...

(par l'intermédiaire de R_r et $\frac{1}{C_r}$) diminue lorsque la vitesse d'échange du processus monomoléculaire, c'est-à-dire $K_A(\Delta) = K_A(\Delta^*)$ augmente. (voir 2.2.4.1)

On peut généraliser ce traitement au cas d'une impédance non réductible globalement à un circuit



en utilisant l'approximation locale définie au § 3.1.2.1. Dans ce dernier cas, cependant, les éléments virtuels équivalents à R_t , R_r , et C_r n'ont pas de signification cinétique simple et ne peuvent être reliés aux vitesses d'échanges des processus élémentaires (non monomoléculaires) qui composent la réaction.

4.6.3 - Résultats expérimentaux

Comme pour le système de base, nous présentons d'abord les caractéristiques continues du système résultant ; (fig. 16, 17, 18) ; elles attestent que le redox ajouté est électroactif dans le domaine de polarisation et permettent de choisir une valeur de polarisation pour laquelle une étude en fréquence peut être intéressante.

Nous reproduisons ensuite les spectres ($|Z|$, φ) relatifs à ces polarisations et enfin nous donnons les courbes $R(f)$ et $C(f)$ des variations des paramètres locaux avec la fréquence.

4.6.3.1 - Adjonction de $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_3$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_4$, 0,01 M dans KOH 3N

Parmi les systèmes redox que nous avons envisagés, seul $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_4 + \text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_3$ présente une réversibilité satisfaisante (nous avons également envisagé le

.../...

système quinone-hydroquinone mais celui-ci est fortement altéré en milieu basique aux concentrations que nous utilisons).

Le spectre ($|Z|$, φ) résultant (fig. 19), observé à -300 mV, révèle que le module de l'impédance résultante est constamment inférieur à celui de l'impédance du système de base seul. D'autre part, en basse fréquence la phase résultante est inférieure à celle du système de base seul alors qu'on observe le contraire lorsqu'on quitte ce domaine TBF.

Ces résultats peuvent relever d'un contrôle de la réaction propre au redox, par diffusion aux basses fréquences. En effet, dans ce domaine, le système de base seul présente un déphasage tantôt supérieur, tantôt inférieur à 45° ; aussi l'adjonction d'une réaction redox en parallèle présentant un déphasage de 45° dans le même domaine peut conduire à une phase résultante tantôt inférieure, tantôt supérieure. Ceci est vraisemblable puisque la polarisation à laquelle nous avons relevé le spectre résultant se situe sur le palier de diffusion en continu.

D'autre part, la diminution constante de la phase, lorsque l'on quitte le domaine des basses fréquences, peut être interprétée comme le résultat d'un contrôle de la réaction redox par transfert de charge. Cela revient alors à ajouter une résistance pure en parallèle sur l'impédance faradique du système de base et son action diminue effectivement la phase résultante. La réversibilité du système $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 + \text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ étant convenable, cette hypothèse est plausible.

Quant aux courbes $R(f)$ et $C(f)$ (fig. 20),

.../...

elles ont rigoureusement la même allure qu'en absence de redox, mais on note toutefois une augmentation et une diminution sensibles respectivement de la capacité et de la résistance.

4.6.3.2 - Adjonction de $H_2 O_2$ 5 volumes dans KOH (3N)

Nous présentons ici un autre cas d'adjonction de redox illustrant une influence différente. Il s'agit de l'adjonction de $H_2 O_2$. Le spectre ($|Z|$, φ) (fig.21) a été relevé pour -1.000 mV, c'est-à-dire sur le palier de diffusion de la caractéristique en continu.

Dans le domaine où les spectres avec et sans redox sont suffisamment différents, $|Z|$ avec redox est constamment supérieur à $|Z|$ sans redox. Ceci peut être le fait d'une interaction spécifique entre le système de base et le redox. Le mécanisme de décharge propre à $H_2 O_2$ est mal connu et suffisamment complexe pour accréditer cette hypothèse.

Les courbes $R(f)$ et $C(f)$ (fig. 22) correspondantes révèlent une diminution de la capacité et une augmentation de la résistance, ce qui va dans un sens tout à fait défavorable.

4.6.3.3 - Conclusion

Le fait de n'avoir pas rencontré d'amélioration du caractère capacitif du système par adjonction de redox permet de conclure que les redox étudiés ne correspondaient pas aux conditions indiquées au § 4.6.2.2.

4.7 - Influence d'une structure poreuse et de son épaisseur

4.7.1. - Présentation du travail

Nous nous proposons maintenant de mettre en évidence l'importance de la texture de l'électrode en modifiant les caractéristiques structurales.

Nous avons déjà recueilli des renseignements sur l'influence de l'état de surface. Celui-ci n'a révélé qu'une action secondaire sur les performances capacitives. Il ne modifie ni la nature, ni l'ordre d'intervention des processus cinétiques rencontrés, mais agit seulement sur leur valeur absolue. Les spectres conservent la même allure et sont superposables à un facteur d'échelle près.

Notre but est donc de procéder à une modification plus radicale des propriétés de structure et en particulier d'examiner l'influence d'une couche poreuse et de son épaisseur.

.../...

4.7.2 - Déroulement des travaux et principe de l'étude

4.7.2.1- Propriétés électriques de la structure poreuse

De nombreux auteurs (21)(22)(23) se sont déjà intéressé au comportement d'une interface poreuse au contact d'un électrolyte. La plupart des études ont été menées en courant continu et les travaux se rapportant à une excitation en courant alternatif sont plus rares. (24) (25)

Ces derniers travaux n'ont jamais dissocié l'influence de la structure poreuse sur les processus faradiques interfaciaux de celle qu'elle exerce sur les processus de transport à l'intérieur du poreux. Sous le vocable transport, il faut entendre tous les processus volumiques impliqués dans le schéma cinétique élémentaire.

Dans l'hypothèse où ces processus jouent effectivement un rôle, il est raisonnable de penser que le comportement local sera différent suivant la profondeur du poreux.

Il semble donc intéressant de connaître le profil de concentration "axial" sur la longueur effective du poreux qui intervient dans le processus faradique global. Celui-ci étant inaccessible directement, nous nous proposons de relever l'influence des effets de concentration locaux, en simulant le comportement d'une surface métallique située à différentes profondeurs à l'intérieur du poreux.

Nous obtiendrons cette simulation par la juxtaposition d'un poreux isolant à notre électrode massive (c.f. dispositif expérimental). Cette disposition figurera analogiquement celui d'un élément de surface, situé à la même profondeur dans un poreux de nickel, abstraction faite des effets dus aux éléments de poreux dont la profondeur est moindre. De cette façon nous établirons en quelque sorte une "cartographie" de l'électrode poreuse.

.../...

Il est toutefois évident que nous ne saurions déduire quantitativement le comportement global de l'électrode poreuse conductrice en intégrant ce "comportement élémentaire" sur la profondeur active. En effet, au lieu d'attribuer à "l'élément" de poreux la chute ohmique qui lui revient dans sa contribution à la surtension globale, le comportement auquel nous avons accès lui affecte la totalité de la chute ohmique sur la distance qui le sépare de la surface apparente de l'électrode .

Toutefois nous proposons le principe d'une méthode analogique permettant de remonter, par itération, au comportement global d'une électrode poreuse métallique d'épaisseur donnée, en s'affranchissant de développements mathématiques complexes, à partir d'une maquette de texture poreuse (maquette toujours plus ou moins conforme aux structures réellement rencontrées).

4.7.2.2 - Principe d'une étude d'électrode poreuse par simulation du comportement à différentes profondeurs

Ce principe repose sur la connaissance de l'impédance "locale" du processus d'interface. A ce stade, nous supposons qu'à profondeurs égales et pour des caractéristiques de structures poreuses analogues, les impédances d'une surface métallique sous un poreux isolant, d'une part, et d'autre part sous un poreux conducteur, sont identiques.

Ainsi, en utilisant une succession suffisamment dense d'épaisseurs de poreux isolant et moyennant des corrections de chutes ohmiques, nous pouvons connaître à un facteur de surface près, la valeur des impédances "locales" correspondant au même découpage dans le poreux conducteur.

.../...

Nous choisirons notre symbolisme de la manière suivante :

- les indices se rapportent aux mêmes épaisseurs élémentaires dans les poreux isolant et conducteur, l'indice 0 se rapportant à la surface nue .
- les grandeurs non primées sont relatives au poreux conducteur, celles primées au poreux isolant .
- Z désignera l'impédance globale du poreux conducteur
 $\mathcal{Z}$ désignera l'impédance globale sous poreux isolant
- R_i la résistance de l'électrolyte, avec $R_i = R'_i$
 R_0 est la résistance de l'électrolyte à l'extérieur du poreux.
- z_i l'impédance du processus interfacial relatif à une épaisseur déterminée
 avec $z_i = z'_i$ condition de validité de la méthode .

Ecrivons maintenant les premiers termes de la suite :

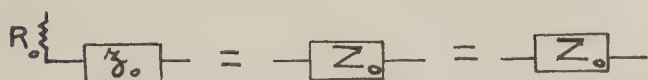
.../...

isseur

poreux conducteur

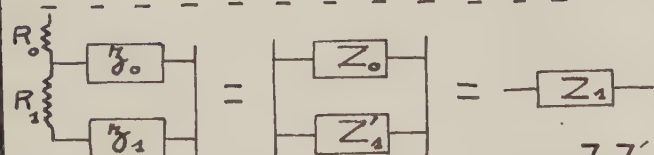
poreux isolant

0



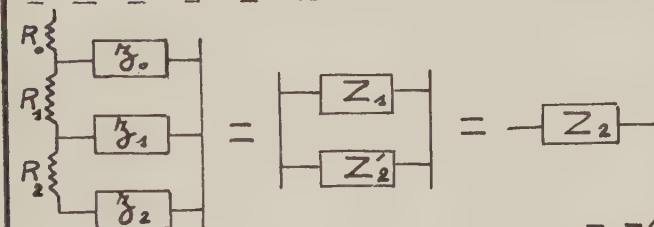
$$Z_0 = Z'_0$$

1



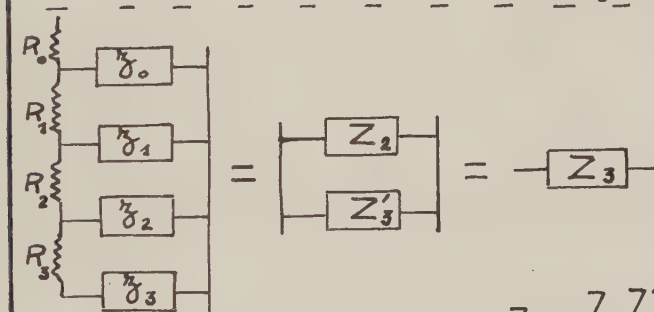
$$Z_1 = \frac{Z_0 Z'_1}{Z_0 + Z'_1}$$

2



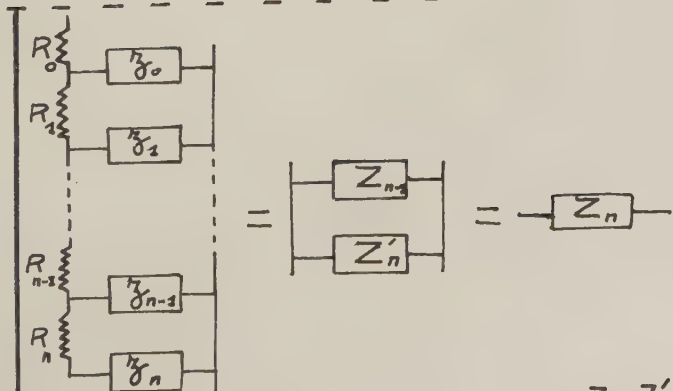
$$Z_2 = \frac{Z_1 Z'_2}{Z_1 + Z'_2}$$

3

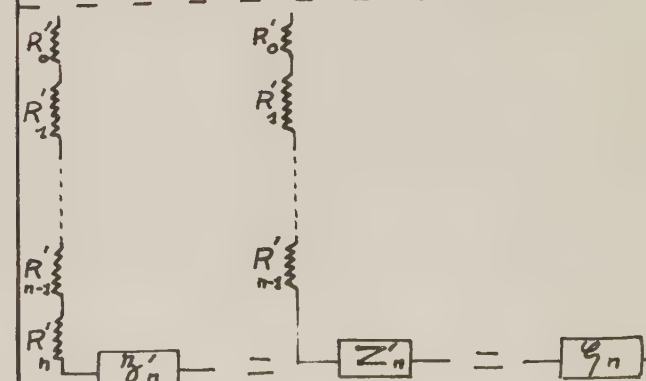
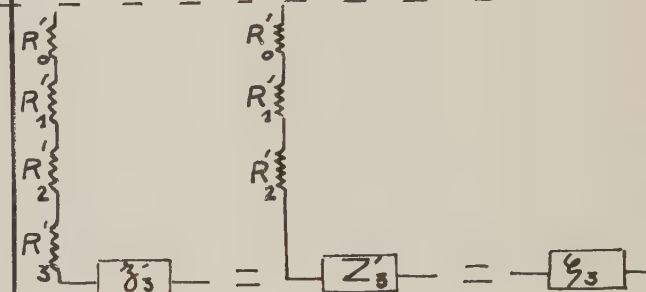
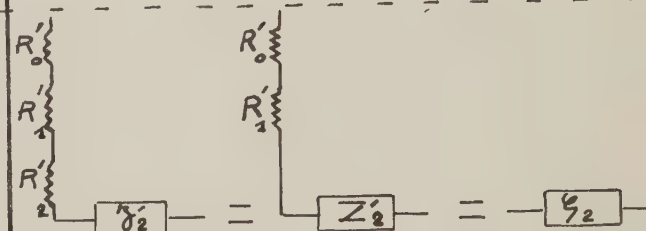
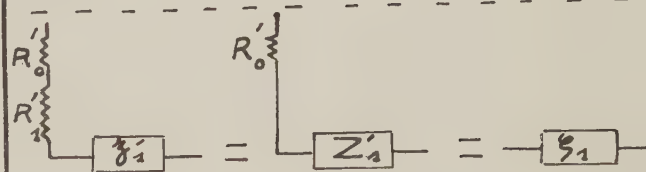
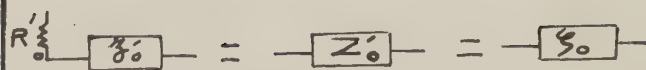


$$Z_3 = \frac{Z_2 Z'_3}{Z_2 + Z'_3}$$

N



$$Z_n = \frac{Z_{n-1} Z'_n}{Z_{n-1} + Z'_n}$$



Chacun des termes de la suite inconnue

$$Z_0, Z_1, Z_2, \dots, Z_n$$

est déterminé à partir du terme précédent et du terme correspondant de la suite connue

$$\xi_0, \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$$

de la manière suivante :

les mesures HF correspondant à ξ fournissent la suite

$$R'_0, \sum_0^1 R'_i, \sum_0^2 R'_i, \dots, \sum_0^n R'_i$$

et l'opération

$$\xi_i - \sum_0^{i-1} R'_j = Z'_i \quad \text{avec} \quad \xi_0 = Z'_0$$

conduit à la suite

$$Z'_0, Z'_1, Z'_2, \dots, Z'_n$$

l'association en parallèle de Z_{i-1} et Z'_i

donne enfin

$$\frac{1}{Z_i} = \frac{1}{Z_{i-1}} + \frac{1}{Z'_i}, \text{ soit } Z_i = \frac{Z_{i-1} Z'_i}{Z_{i-1} + Z'_i}$$

Examinons maintenant les limites et les conditions d'utilisation de cette méthode. Nous avons vu que son application repose sur l'égalité des impédances relatives à une surface métallique placée sous une même épaisseur de poreux isolant d'une part, et de poreux conducteur, d'autre part. A fréquence égale, l'impédance dépendant de la surtension appliquée à l'interface, cela revient à écrire que les surtensions appliquées à une surface métallique située à la même profondeur sont identiques dans les deux cas. Cette condition sera approximativement remplie

.../...

si la résistance de l'électrolyte dans le poreux est négligeable devant l'impédance du processus d'interface quelle que soit la profondeur considérée. Cette condition sera vérifiée dans la suite de l'étude.

4.7.2.3 - Définition de l'épaisseur optimale

A partir des formules précédentes, nous pouvons essayer de définir l'épaisseur optimale de poreux actif, c'est à dire l'épaisseur à partir de laquelle un accroissement unitaire ne produit plus de diminution intéressante du module de l'impédance globale.

Nous exprimerons la diminution relative de module :

$$\Delta Z_n = \frac{-Z_n^2}{Z'_{n+1} + Z_n}$$

L'épaisseur optimale sera donc l'épaisseur e_n à partir de laquelle :

$$\chi_n = \left| \frac{1}{\Delta e} \frac{\Delta Z_n}{Z_n} \right| = \frac{1}{\Delta e} \cdot \frac{Z_n}{Z'_{n+1} + Z_n} \leq K$$

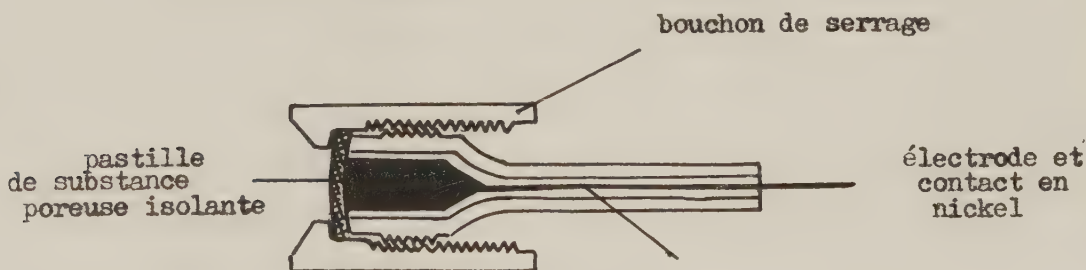
χ_n étant la diminution relative d'impédance par unité de longueur à la profondeur e_n

4.7.2.4 - Dispositif expérimental

Les substances poreuses, isolantes, disponibles sous des épaisseurs suffisantes et ne se dégradant pas dans la potasse, sont d'utilisation relativement restreinte . Ainsi, nous avons été contraints de fixer notre choix sur un séparateur en chlorure de polyvinyle utilisé dans les accumulateurs au plomb. Il s'agit du Porvic 2 dont voici les caractéristiques :

- . densité apparente 0,64
- . porosité à l'eau 52,2%
- . porosité au mercure 1,047 cm³/g
- . résistance électrique 0,11 Ω /cm²
- . rayon de pore .Hg 13,5 μ
- au perméamètre 15 μ

Nous avons découpé des petites pastilles, de diamètre légèrement supérieur à celui de la surface apparente de l'électrode massive et nous les avons accolées à cette surface, à l'aide d'un bouchon de serrage, se vissant sur l'électrode, celle-ci ayant été rendue légèrement convexe afin d'assurer un meilleur contact.



Nous avons effectué cette opération pour 4 épaisseurs différentes, obtenues par abrasion sur papier carborandum 600 ($\frac{125}{100}$, $\frac{68}{100}$, $\frac{28}{100}$, $\frac{18}{100}$) et nous avons imprégné de KOH 3N, sous vide, les pastilles correspondantes .

4.7.2.5 - Analyse des spectres ($|Z|$, φ)

Nous n'avons relevé de spectres que pour les polarisations de l'électrode correspondant à une réaction électrochimique modérée. En effet, si les dégagements gazeux sont abondants, le cheminement des bulles de gaz à travers la texture poreuse provoque une instabilité permanente de la cinétique. Ceci rend dangereuse toute interprétation de mesures, par ailleurs délicates.

D'autre part, puisque nous nous proposons de mettre en évidence l'influence des effets de concentration dus à la texture poreuse, nous comparerons les résultats obtenus avec ceux relevés sur électrode nue, lorsque la concentration de l'électrolyte varie. Pour des polarisations identiques, les analogies permettront des rapprochements.

4.7.2.5.1 - Polarisation à - 1000 mV

a) - Résultats en KOH 3N (fig.23)

Nous avons représenté sur un même graphique les spectres correspondant à différentes épaisseurs de poreux isolants accolés à la surface de l'électrode. Cette représentation révèle que l'impédance faradique évolue de façon continue dans un sens déterminé avec l'épaisseur.

L'évolution n'apparaît clairement qu'en B.F. ($f < 20$ Hz) où à fréquence donnée, le module augmente avec l'épaisseur du poreux, et la phase demeure grossièrement constante (après correction de chute ohmique).

Cette observation suggère que la cinétique rencontrée ne change pas et que seuls les paramètres directeurs de cette cinétique sont modifiés.

Lors de l'établissement du caractère capacitif intrinsèque nous ne nous étions pas prononcés sur la cinétique

rencontrée à -1000 mV, notant que le profil du spectre ($|Z|$, φ) n'était pas sans équivoque, significatif d'une cinétique précise. Toutefois nous avons retenu un processus faradique à -1300 mV. Il semblerait donc raisonnable d'invoquer ce même processus faradique à -1000 mV pour respecter une certaine continuité. Devenant plus lents les phénomènes échapperaient pour une grande part au domaine de fréquence balayé. Du demi-cercle centré sur l'axe des réels, il ne subsisterait qu'un segment.

Si maintenant nous supposons que la limitation à -1000 mV procède effectivement d'une réaction du premier ordre en série avec le transfert électronique, l'impédance dont elle est responsable est de la forme

$$Z = \frac{RT}{F^2} \frac{K_{B^*} \sqrt{K_{B^*}^2 + \omega^2}}{K_B(B) (\omega^2 + K_{B^*}^2)} \exp \left(j \operatorname{Arctg} \left(\frac{\omega}{K_{B^*}} \right) \right)$$

A fréquence donnée, la phase de cette impédance demeure constante et son impédance est une fonction décroissante de la concentration de l'espèce concernée, au sein de la solution.

b) - influence de la concentration de l'électrolyte (fig.24)

Nous constatons que l'évolution relevée précédemment est comparable à celle qui résulte d'une augmentation des concentrations des ions OH^- et K^+ au sein de la solution. Par conséquent, si l'hypothèse proposée (limitation par une réaction du premier ordre) est fondée, l'espèce concernée ne saurait être OH^-

Il reste à attribuer la réaction du premier ordre aux molécules H_2O à partir desquelles s'effectue le

.../...

processus cathodique, et à concilier l'augmentation de concentration de OH^- et K^+ avec une diminution de la concentration de ces mêmes molécules d'eau.

Bien qu'une diminution de la concentration en molécules d'eau soit délicate à invoquer en milieu aqueux, nous pensons que les ions OH^- et K^+ étant fortement solvatés, une augmentation notable de leur concentration provoque une diminution sensible des molécules d'eau disponibles, c'est-à-dire non engagées dans un complexe de solvatation.

4.7.2.5.2 - Polarisation à - 300 mV

La quasi absence de réaction nette sur l'électrode massive ne permet pas de tirer des enseignements des variations d'impédance relevées après adjonction de différentes épaisseurs de poreux isolant.

En effet, ces adjonctions ne peuvent que ralentir la cinétique d'une réaction déjà peu réversible et la moindre variation d'un paramètre provoque une variation de cette cinétique dont il est difficile de connaître l'origine. L'analyse des spectres s'en trouve faussée et l'évolution relevée n'est pas significative.

Cependant, nous remarquons une augmentation du module et une diminution de la phase avec l'épaisseur de poreux utilisée.

.../...

4.7.2.5.3 - Polarisation à + 500 mV (fig.25)

a) - Résultats en KOH 3N

Comme pour la polarisation à - 1000 mV, nous avons relevé tous les spectres sur un même graphique (après correction des chutes ohmiques dans la texture poreuse). Le profil rencontré, lors de l'établissement des performances intrinsèques sur l'électrode massive, se confirme ici, après adjonction de différentes épaisseurs de poreux isolant. On y relève toujours, en effet, les mêmes changements de concavité, indices possibles de deux réactions faradiques séries du premier ordre.

Les résultats expérimentaux obtenus suggèrent de nouveau une conservation globale de la cinétique rencontrée. Seuls les paramètres de cette cinétique dépendant des concentrations seraient modifiés et le rayon de courbure des spectres augmenterait avec l'épaisseur de texture poreuse utilisée.

b) - influence de la concentration de l'électrolyte (fig.26)

Nous avons remarqué qu'une forte diminution des concentrations de K^+ et OH^- (KOH 0,3 N) permettait de relever un spectre présentant la même tendance à l'évolution que ceux relatifs aux adjonctions de poreux.

4.7.2.6 - Détermination de l'épaisseur optimale

Essayons maintenant de transposer qualitativement au poreux conducteur les résultats expérimentaux obtenus après juxtaposition à notre électrode massive de différentes épaisseurs de poreux isolant.

.../...

En vertu des résultats obtenus, nous postulons d'abord qu'à fréquence donnée, toute la texture poreuse travaille sur la même cinétique, mais que les couches superficielles travaillent plus intensément et que la cinétique se ralentit au fur et à mesure que l'on pénètre plus profondément dans la texture poreuse, par suite d'effets de concentration.

Nous remarquons, d'autre part, que les résistances de l'électrolyte à l'intérieur du poreux sont telles qu'il existe une différence d'une à deux puissances de 10 entre leur ordre de grandeur et celui des impédances des processus interfaciaux. L'hypothèse utilisée pour la méthode de simulation (4.7.2.2.) est donc confirmée expérimentalement et nous allons utiliser cette méthode pour déterminer une profondeur efficace optimale de poreux.

En effet, chaque élément de poreux travaillant en parallèle par rapport aux éléments voisins, au-delà d'une certaine épaisseur, le module de leur impédance est tel que ceux qui sont situés à une profondeur supérieure sont pratiquement inactifs.

Bien entendu, la succession d'épaisseurs de poreux isolant utilisée ici n'est pas assez dense pour permettre une appréciation vraiment quantitative. Les valeurs χ du taux de diminution du module de l'impédance auxquelles nous avons accès à partir de nos résultats expérimentaux n'ont qu'une signification moyenne. Elles peuvent cependant être utiles si nous nous contentons de leur donner un rôle qualitatif. Nous les avons tabulées ci-après :

.../...

- 1000 mV

.55.

χ f \ e	18/100	28/100	68/100	125/100
2	2,16	2,40	0,45	0,19
5	2,05	2,80	0,47	0,19
10	2,05	2,90	0,50	0,21
20	2,05	2,90	0,50	0,21
50	2,00	3,00	0,50	0,21
100	2,33	2,90	0,45	0,21

+ 500 mV

χ f \ e	18/100	28/100	68/100	125/100
2	2,55	3,1	0,57	0,22
5	2,66	3,2	0,55	0,22
10	2,77	3,3	0,55	0,22
20	2,83	3,6	0,60	0,21
50	3,05	3,9	0,62	0,21
100	3,55	4,2	0,67	0,28

.../...

Ainsi, elles nous permettent de remarquer que la profondeur effective du poreux actif semble plus importante pour le processus anodique que pour le processus cathodique, et que, déjà à partir de 68/100 une augmentation d'épaisseur n'est plus très efficace.

D'autre part, nous constatons que la profondeur efficace de poreux actif :

- paraît indépendante de la fréquence à - 1000 mV
- augmente avec la fréquence à + 500 mV

Ce dernier résultat semble en désaccord avec la définition de la "profondeur de pénétration" donnée par DE LEVIE (26). En effet, cet auteur donne pour cette grandeur une expression inversement proportionnelle à la racine carrée de la fréquence. Toutefois, le désaccord n'est qu'apparent, car l'expression proposée par DE LEVIE ne tient pas compte du gradient de concentration axial que nous avons relevé ici.

.../...

4.7.3 - Conclusion partielle

La détermination d'une épaisseur optimale de poreux, à partir d'une simulation du comportement local et d'un calcul par itération, nous paraît importante sur le plan pratique, car elle permet de limiter l'épaisseur efficace des électrodes de texture poreuse à une valeur proche de 0,5 mm et d'obtenir ainsi une optimisation dimensionnelle.

5.- CONCLUSION

Partant d'un système électrode-électrolyte , Ni - KOH en l'occurrence, nous avons relevé son comportement lorsqu'il est soumis à une excitation de faible niveau, en régime alternatif. En particulier nous nous sommes intéressé aux performances capacitatives de ce système, car celles-ci peuvent fournir des applications intéressantes en BF et TBF . En effet, les "capacités faradiques" trouvent leur origine à la fois dans les processus d'accumulations ioniques et dans les réactions physico-chimiques associées, et, comme les mécanismes correspondant sont généralement lents, ils déterminent des constantes de temps importantes.

Nous nous sommes donc proposé d'examiner les données expérimentales brutes par le biais de la théorie des impédances faradiques, mais les insuffisances, soit de la théorie, soit de la technologie, ne nous ont pas permis, le plus souvent, de remonter jusqu'à l'aspect fondamental des phénomènes. Aussi, nous avons abandonné toute recherche sur leur nature profonde pour ne nous attacher qu'à leur aspect pratique, par l'intermédiaire d'un formalisme simple. A ce stade, nous avons donc choisi de rendre compte du comportement local d'un phénomène par simulation en rattachant les données expérimentales recueillies à des éléments bien connus de l'électrotechnique classique.

Nous avons utilisé cet artifice pour présenter les performances intrinsèques du système étudié, en approximant localement son comportement par un circuit RC parallèle. En décrivant ainsi, en termes bien connus de circuits électriques, un processus d'interface, nous avons procédé à une approximation du premier ordre et nous avons remplacé le spectre d'impédance enveloppe par une suite finie de demi-cercles tangents, centrés sur l'axe des réels. Chacun de ces demi-cercles étant l'expression analytique d'un circuit RC parallèle, image du comportement local du processus d'électrode. Ceci nous a permis de constater que R local décroît régulièrement à partir de $- 300$ mV , lorsque la polarisation augmente, alors que C local passe par un maximum du côté cathodique pour $- 1.000$ mV et du côté anodique pour $+ 500$ mV . Nous avons pu également conclure que les redox étudiés ne correspondaient pas aux conditions requises pour une optimisation.

.../...

Dans un second temps, lors de la mise en évidence de l'influence d'une texture poreuse, la simulation n'a plus été seulement un artifice de présentation des résultats, purement abstrait, comme dans le cas d'une approximation. Nous avons, au contraire, simulé très concrètement le comportement local d'une électrode poreuse et, moyennant quelque hypothèse rendant valide l'opération, nous avons utilisé une méthode itérative pour remonter au comportement global.

Nous avons choisi de procéder ainsi, car la formulation mathématique du problème posé était celle d'un problème de Fourier, associé à l'équation de continuité. En aéro et hydrodynamique, de nombreux problèmes, de formulation mathématique complexe, ont également reçu leur solution par simulation. En électrochimie, seuls quelques essais (27) ont été tentés par analogies rhéoelectriques pour résoudre le seul problème de Fourier que pose la répartition du potentiel et du courant dans une cuve électrolytique.

Cette ligne de conduite nous a permis de constater que le gradient de concentration axial n'est pas négligeable et qu'en conséquence, au-delà d'une épaisseur de 0,5 mm, une électrode poreuse de Ni n'est vraisemblablement plus efficace dans les conditions de l'étude. Cette détermination semi-empirique d'une épaisseur efficace de poreux est d'un intérêt pratique certain car elle permet de ne plus considérer cette grandeur comme une variable aléatoire dans un certain domaine.

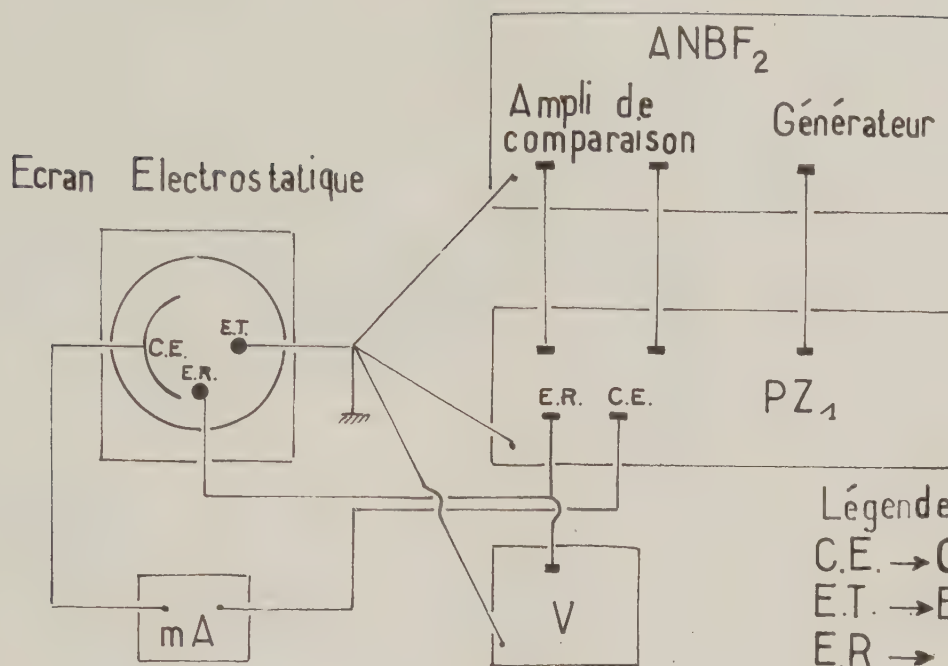
Au cours de cette étude, nous avons donc apporté quelques éclaircissements sur la cinétique des phénomènes rencontrés et précisé l'intérêt des pseudo-capacités faradiques dans le domaine des composants de l'électrotechnique.

Bibliographie

- (1) - GERISHER Z. PHYS. CHEMIE (1954) 1,5/6 p. 278
- (2) - DOLIN et ERSHLER Z. FIZ. KHIM. (1940) 14, 886
- (3) - RANGLES DISC. FAR. SOC. (1947) 1, 11
- (4) - GERISHER Z. PHYS. CHEMIE (1952) 201 p. 55
- (5) - GRAHAME J. ELECTROCHEM. SOC. (1952) 99, 370 C
- (6) - DAMASKIN Principles of current methods for the study of
Electrochemical réactions (1967) p. 63
- (7) - SCHUMANN Thèse (1964) PARIS
- (8) - PERDU Thèse (1967) PARIS
- (9) - DELAHAY New Instrumental Methods in Electrochemistry (1954)
Interscience NEW YORK
- (10) - VETTER Electrochemical kinetics (1967)
- (11) - GERISHER Z. PHYS. CHEMIE (1951) 198 p. 286
- (12) - CARSLAW et JAEGER Conduction of heat in Solids (1947)
Oxford University Press, LONDON
- (13) - BATTLE et PERDU J. OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY 12 (1966) 15-26
- (14) - LAITINEN et RANGLES TRANS. FARADAY SOC. (1955) 51 - 54
- (15) - Etude C.N.E.T. "Condensateur à grande capacité volumique"
effectuée dans le même Laboratoire
- (16) - DE LEVIE ELECTROCHEMICA ACTA 10 (1965) p. 395 - 402
- (17) - M. SLUYTERS, REHBACH, TIMMER et J.H. SLUYTERS
J. ELECTROANAL. CHEM. 15 (1967) 151 - 161
- (18) - DELAHAY et HOLUB J. ELECTROANAL. CHEM. 16 (1968) 131 - 136
- (19) - BOYER Thèse (1964) PARIS
- (20) - CHARLOT, BADOZ-LAMBLING, TREMILLON
Les réactions électrochimiques (1959) MASSON
p. 127 - 135

.../...

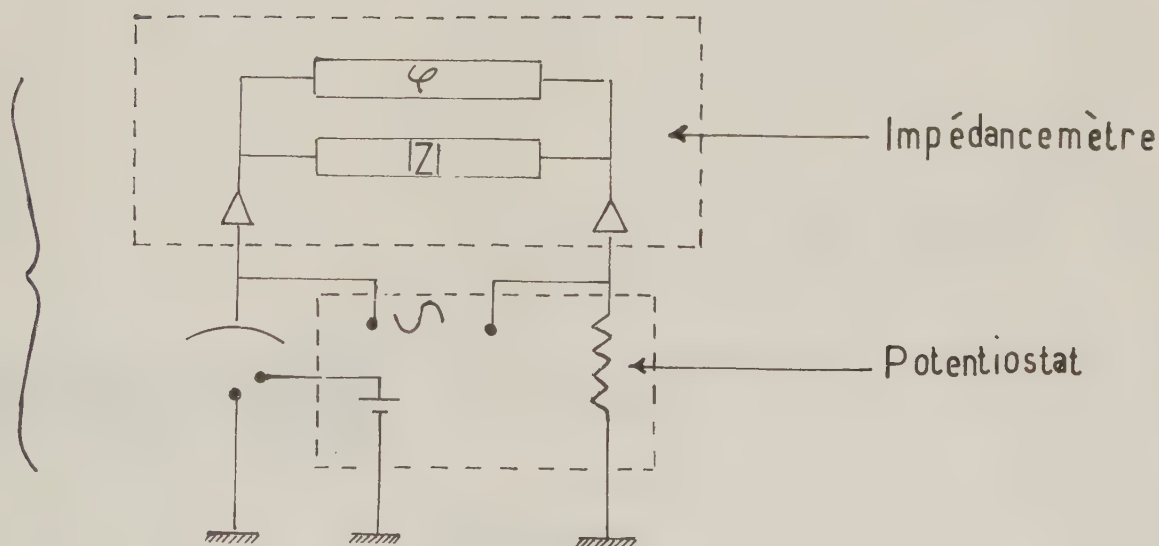
- (21) - J.S. NEWMANN et C. TOBIAS J. ELECTROCHEM. SOC. (1962) vol. 109 n° 12
- (22) - AUSTIN et LERNER ELECTROCHEMICA ACTA (1964) vol. 9
p. 1469 à 1481
- (23) - GUREVICH et BAGOTZKY ELECTROCHEMICA ACTA (1964) vol. 9
p. 1151 à 1176
- (24) - DE LEVIE Advances in Electrochemistry and
Electrochemical engineering (1967)
vol. 6 p. 329
- (25) - KSENZHEK et STENDER DOKL. AKAD. NANK. S.S.S.R. (1956) 106, 487
- (26) - DE LEVIE ELECTROCHEMICA ACTA (1964) vol.9
p. 1231 à 1245
(1963) vol. 8 p. 751 à 780
- (27) - ROUSSELOT Répartition du potentiel et du courant
dans les électrolytes.
DUNOD - PARIS 1959



Légendes :

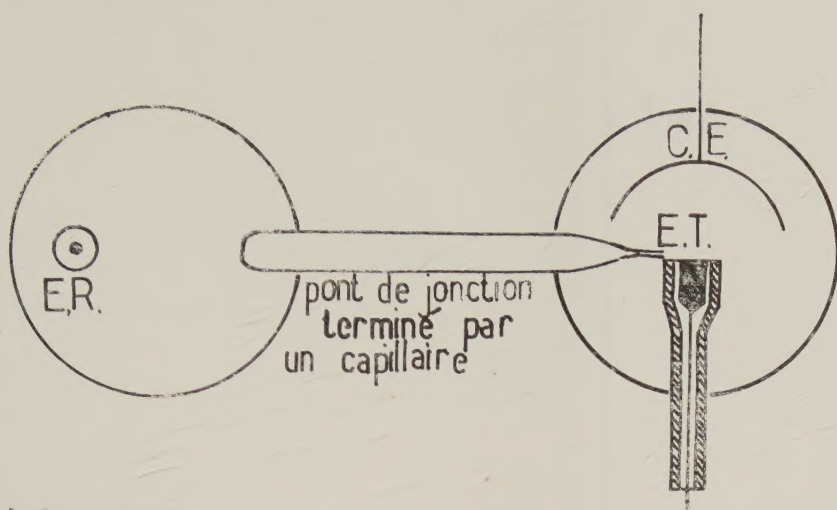
C.E. → Contre Electrode
 E.T. → Electrode de Travail
 E.R. → " " Référence
 V → Voltmètre
 mA → Milliampere metre

schéma
valent



SCHEMA GLOBAL DE MONTAGE

fig:1



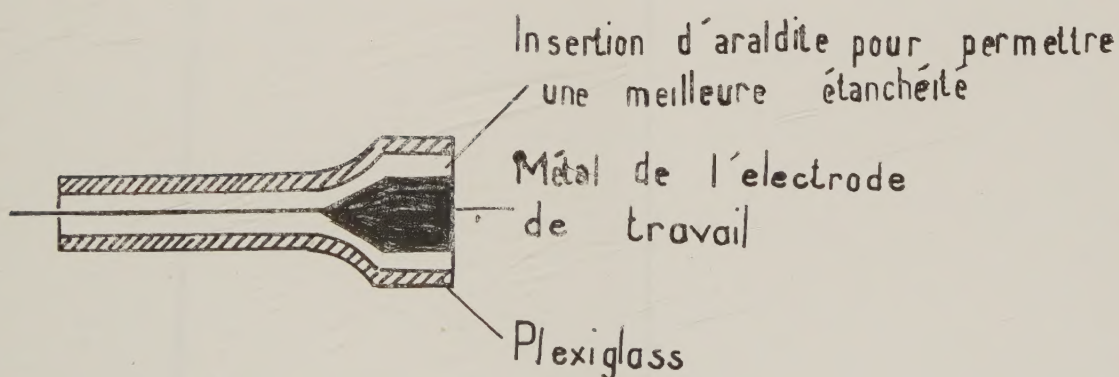
Légendes :

C.E. → Contre Electrode

E.T. → Electrode de Travail

E.R. → " " Référence

SCHEMA DE LA CELLULE (vue de dessus)
fig : 2



SCHEMA DE L'ELECTRODE
fig : 3

KOH 3 N

fig : 4

